

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1917-18

N° 6

# DOSAGE DE QUELQUES ÉLÉMENTS DE L'URINE

PAR

VOLUMETRIE PHYSICOCHIMIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

Présentée et soutenue le *Novembre 1917.*

PAR

H. PAULIN

Pharmacien de 1<sup>re</sup> Classe.

JURY { MM. GRIMBERT, Président, \*,  I.  
MOUREU, Professeur, \*,  I.  
DAMIENS, Agrégé.

TOURS

IMPRIMERIE TOURANGELLE

20-22, RUE DE LA PRÉFECTURE

1917







UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1917-18

N° 6

# DOSAGE DE QUELQUES ÉLÉMENTS DE L'URINE

PAR

VOLUMETRIE PHYSICOCHEMIE

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

*Présentée et soutenue le*

191



PAR

H. PAULIN

Pharmacien de 1<sup>re</sup> Classe.

JURY { MM. GRIMBERT, Président, \*,  I.  
MOUREU, Professeur, \*,  I.  
DAMIENS, Agrégé.

TOURS  
IMPRIMERIE TOURANGELLE  
20-22, RUE DE LA PRÉFECTURE

1917

Digitized by the Internet Archive  
in 2026

# PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Directeur, \*,  I.  
BOURQUELOT, Assesseur, \*,  I.  
G. DURENT, Secrétaire,  I.

## PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut,  
O. \*,  I. Botanique générale.  
VILLIERS, \*,  I. Chimie analytique.  
BOURQUELOT, \*,  I. Pharmacie galénique.  
H. GAUTIER, \*,  I. Chimie minérale.  
RADAIS, \*,  I. Cryptogamie.  
BEHAL, O. \*,  I. Chimie organique.  
PERROT, \*,  I. Matière médicale.  
COUTIERE, \*,  I. Zoologie.  
BERTHELOT,  I. Physique.  
GRIMBERT, \*,  I. Chimie biologique.  
MOUREU, Membre de l'Institut,  
\*,  I. Pharmacie chimique.  
LEBEAU,  I. Toxicologie.  
DELÉPINE,  I. Hydrologie et Hygiène.

*Directeur honoraire* : M. GUIGNARD, O. \*,  I.  
*Professeur honoraire* : M. BOUCHARDAT, O. \*,  I.

## CHARGÉS DE COURS

MM. GUERBET,  I., Minéralogie.  
MARC HONNORAT,  I., Législation et Déontologie pharmaceutiques.

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

|                                                                                                     |                                                                                                  |                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MM. GUERBET,  I. | MM. DAMIENS.                                                                                     | MM. GORIS,  I. |
| VALEUR, *,  I.   | TASSILLY,  I. | LAUNOY.                                                                                           |
| BOUGAULT,  I.    | GUÉRIN,  I.   | HERISSEY,  I.  |
| SOMMELET,  I.    | LUTZ,  I.     |                                                                                                   |

## CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

|                                                                                                      |                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| MM. DEFAQQ,  I.   | Chimie générale.                         |
| COUSIN,  I.       | Chimie analytique.                       |
| SOUEGES,  I.      | Micrographie.                            |
| MOURLOT,  I.      | Physique.                                |
| BARTHELAT, *,  I. | Microbiologie.                           |
| JAVILLIER,  I.    | Travaux généraux de 4 <sup>e</sup> année |

\* *Chef du Laboratoire des examens pratiques* : M. JAVILLIER,  I.  
*Bibliothécaire en chef* : M. DORVEAUX,  I.



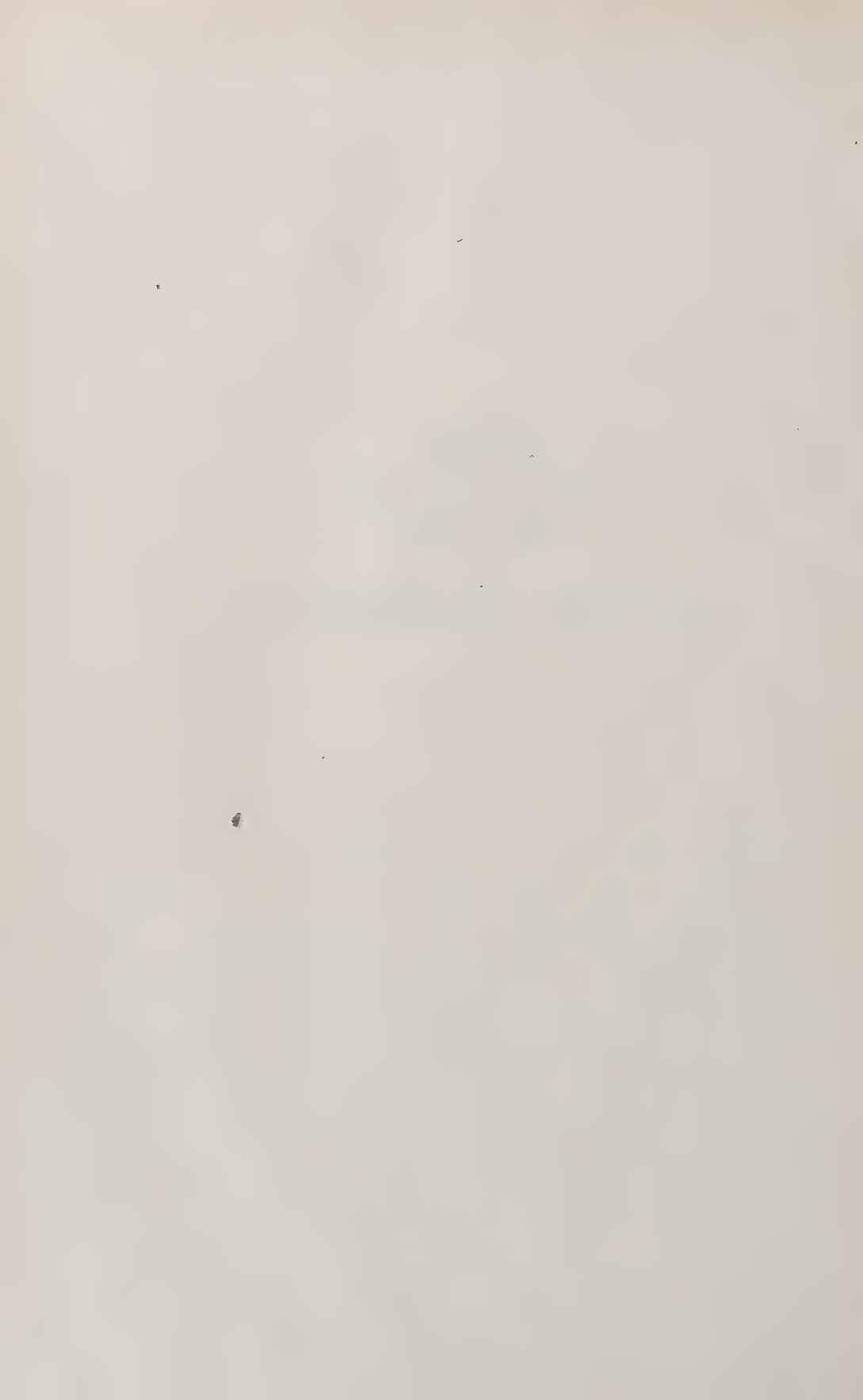
A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GRIMBERT

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR



**DOSAGE**  
DE QUELQUES ÉLÉMENTS  
**DE L'URINE**  
PAR  
VOLUMETRIE PHYSICOCHEMIQUE



# DOSAGE

DE

## QUELQUES ÉLÉMENTS DE L'URINE

PAR

Volumétrie Physicochimique

---

### PREMIÈRE PARTIE

---

#### Exposé général de la méthode de dosage

Les méthodes de dosage par volumétrie physicochimique sont basées sur la mesure des variations des propriétés physiques au cours d'une réaction.

Imaginons par exemple que nous ajoutions de l'acide chlorhydrique à une solution de soude. A mesure que nous ajouterons cet acide chlorhydrique, et tant que durera la réaction, nous verrons varier les propriétés physiques du mélange : température, tension superficielle, conductibilité électrique, etc... Lorsque la réaction sera terminée, ces propriétés pourront peut-être encore être modifiées par l'addition de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique, mais elles ne le seront pas de la même façon. Nous savons tous, par exemple, que la température ne variera presque plus.

C'est sur cette observation que repose le principe du dosage par volumétrie physicochimique. Si avec un thermomètre très sensible nous mesurons les variations de température de notre

mélange précédent après chaque addition d'une quantité connue d'acide chlorhydrique titré, nous aurons un moyen d'apprécier le terme de la réaction, c'est-à-dire de doser la quantité de soude dont nous sommes partis.

Pour apprécier ce terme de la réaction nous construirons le graphique des températures en portant en abscisses les quantités d'acide chlorhydrique titré ajoutées, et en ordonnées les températures correspondantes. Nous obtiendrons dans ce cas particulier un courbe d'abord ascendante, puis (une fois la réaction terminée) sensiblement parallèle à l'axe des abscisses. Le point singulier où la courbe cesse d'être ascendante pour devenir horizontale marquera le terme de la réaction. Il suffira de le projeter sur l'axe des abscisses pour obtenir la quantité d'acide chlorhydrique titré nécessaire à neutraliser la soude.

C'est toujours de cette façon que l'on procèdera pour effectuer un titrage par volumétrie physicochimique.

N'importe quelle propriété physique pourra être utilisée, mais il est bien évident qu'elles ne pourront pas toutes donner d'aussi bons résultats. Ainsi la température qui pourrait être employée dans le cas des réactions dégageant ou absorbant beaucoup de chaleur ne donnerait aucun résultat pratique dans le cas général des réactions sensiblement isothermes. De plus on se heurterait à de très grandes difficultés pratiques pour isoler calorifiquement de l'extérieur le récipient où se produit la réaction, pour maintenir toujours constante la température du réactif employé, etc...

Il en serait de même de la plupart des autres propriétés physiques. Celle qui jusqu'à présent s'est seule prêtée à un emploi pratique est la conductibilité électrique utilisée par MM. DUTOIT et DUBOIX pour un grand nombre de dosages et en particulier pour l'analyse du vin (1).

En effet la conductibilité électrique, ou si l'on veut la résistivité d'une solution électrolytique est une grandeur facilement mesurable avec beaucoup de précision. En suivant ses

(1) « L'analyse des vins par volumétrie physicochimique » par MM. DUTOIT et DUBOIX, Rouge, éditeur, Lausanne.

variations au cours d'un dosage nous serons donc exactement renseignés sur la marche de la réaction.

C'est par ce procédé que nous avons effectué les dosages que nous exposerons plus loin : nous allons donc l'examiner en détail.

Remarquons tout d'abord que nous ne cherchons à savoir qu'une chose : le moment où commence la réaction qui nous sert au dosage et le moment où elle se termine, ou plutôt après l'addition de quelle quantité de réactif elle commence et elle se termine. Pour cela, nous l'avons déjà dit, nous construirons le graphique des résistivités ou des conductibilités en portant les résistivités ou les conductibilités en ordonnées, et les quantités de réactif correspondantes en abscisses.

Pour la construction de ce graphique il nous sera inutile de connaître la valeur absolue de la conductibilité. Une valeur relative nous sera suffisante. En admettant en effet que nous ayons mesuré exactement toutes les conductibilités, nous pouvons les multiplier toutes par un facteur quelconque. Le nouveau graphique que nous construirons alors présentera les mêmes points singuliers que le premier, ou plus exactement aura des points singuliers ayant mêmes abscisses que ceux du premier ; et c'est, nous l'avons vu, tout ce qui nous intéresse.

Ce fait a une grande importance, car une mesure absolue de conductibilité est une opération délicate et il ne saurait être question de faire un dosage dans ces conditions.

Nous nous bornerons donc à mesurer la résistance d'une colonne de liquide de *dimensions invariables* comprise entre deux électrodes fixes. Bien entendu il est essentiel que pendant tout le dosage la distance entre les deux électrodes reste bien fixe, de même que les dimensions de ces électrodes, par conséquent il est indispensable que la température reste constante. D'ailleurs la conductibilité d'un électrolyte varie avec la température et varie même dans d'assez fortes proportions. C'est donc encore pour cette raison qu'il faudra s'attacher à conserver durant tout le dosage une température rigoureusement constante.

Nous mesurerons la résistance par la méthode bien con-

nue du pont de Wheatstone. Il serait indifférent, au point de vue du dosage, de construire le graphique avec ces résistances ; mais la notion de conductibilité parle mieux à l'esprit, et nous avons construit tous nos graphiques avec les conductibilités.

On prendra simplement comme conductibilité l'inverse de la résistance de la colonne de liquide comprise entre les deux électrodes. Ce n'est donc, bien entendu, pas de la conductibilité absolue qu'il s'agit, mais d'un multiple de cette conductibilité. L'unité de résistance est donc absolument indifférente. Que ce soit l'ohm, ou un multiple quelconque de l'ohm, le graphique reste absolument le même. En pratique on n'aura presque toujours, au début d'un dosage, qu'à équilibrer les résistances du pont pour que le curseur se trouve vers le premier tiers de la corde, et il n'y aura plus à les modifier au cours du dosage. On prendra alors comme valeurs des résistances les rapports des longueurs de corde de chaque côté du curseur, sans s'inquiéter du facteur par lequel il faudrait les multiplier.

Dans tout ce que nous avons dit jusqu'à présent, nous avons implicitement supposé que le volume de la solution restait constant pendant tout le dosage. En effet tout le procédé de titrage est basé sur les variations de conductibilité amenées dans une solution par un corps capable de réagir sur elle. Si chaque fois que nous ajoutons ce corps nous ajoutons en même temps une certaine quantité d'eau nous allons diluer la solution, et par là diminuer la conductibilité. Il faudra donc tenir compte de la quantité d'eau qui dissout le réactif ajouté.

En pratique il est beaucoup plus simple d'opérer de façon à ne pas avoir à faire cette correction. Pour cela il suffira d'employer une liqueur à titrer très diluée et un réactif très concentré. Dans ces conditions les variations de volume apportées par l'addition de réactif pourront parfaitement être négligées et c'est de cette façon qu'il conviendra d'opérer le titrage.

Remarquons d'ailleurs qu'une légère dilution de la liqueur diminuera la conductibilité proportionnellement à cette dilution et pratiquement proportionnellement à la quantité d'eau ajoutée. Comme les valeurs de la conductibilité ne sont pas très

différentes le long d'un dosage, la correction reviendrait à augmenter l'ordonnée de chaque point d'une quantité (faible d'ailleurs) proportionnelle à son abscisse puisque cette abscisse mesure précisément la quantité d'eau ajoutée. Par conséquent les points de la courbe devraient être relevés chacun de l'ordonnée du point correspondant d'une droite partant de O et faisant un angle très faible avec l'axe des abscisses. Nous ne nous inquièterons pas de cette correction qui ne modifierait en aucune façon la position des points singuliers de la courbe que nous avons seuls intérêt à connaître.

En résumé la méthode de dosage employée consistera à ajouter à la liqueur à titrer préalablement diluée des quantités connues de réactif concentré : à mesurer chaque fois la résistance d'une certaine colonne du liquide en ayant soin d'opérer toujours à la même température ; et à construire le graphique des variations de conductibilité en fonction des quantités de réactif.

### Place que la méthode peut occuper dans les procédés de dosage.

Il est intéressant de voir maintenant quel usage on va pouvoir faire du procédé de dosage par volumétrie physicochimique.

Disons tout d'abord que ce procédé est susceptible d'une grande précision, précision coordonnée d'ailleurs étroitement à la précision des appareils de mesure employés. En effet, il ne s'agit plus ici d'apprécier le terme d'une réaction comme dans la volumétrie ordinaire. Nous ajoutons une certaine quantité de réactif et nous évaluons exactement cette quantité. Le nombre trouvé est une des coordonnées du point représentatif de la courbe. Nous mesurons la résistance et nous avons l'autre coordonnée du point.

Il est donc bien évident que le point de la courbe que nous nous proposons d'obtenir sera situé avec d'autant plus de préci-

sion que nous aurons fait les deux mesures des coordonnées avec plus d'exactitude.

Cette méthode serait donc toujours perfectible en perfectionnant les instruments de mesure. Elle permet, et c'est là un intérêt énorme, de supprimer l'erreur due à l'appréciation du terme de la réaction. Dans la volumétrie il n'est pas, en effet, un indicateur coloré qui vire nettement pour des quantités très faibles de réactif; si bien que dans les dosages de faibles quantités de chlorures par exemple il existe toujours une indétermination due à l'appréciation du virage. Il serait ainsi absolument illusoire de se servir d'une burette graduée en  $\frac{1}{100}$  de centimètre cube pour faire un dosage à l'aide d'azotate d'argent N/50°. Au contraire avec la volumétrie physicochimique le terme de la réaction est enregistré mathématiquement, et il sera donné avec une précision d'autant plus grande que les quantités de réactif auront été plus exactement mesurées, ainsi que les résistances.

La mesure des résistances se faisant avec une très grande précision c'est surtout la burette servant à mesurer le réactif qu'il faudra graduer avec soin si l'on veut avoir un dosage exact.

Voici donc un premier avantage de la méthode des conductibilités : pouvoir augmenter à volonté la précision d'un dosage volumétrique.

Mais une chose bien plus intéressante encore sera de pouvoir effectuer beaucoup de titrages volumétriques impossibles à réaliser autrement, parce qu'il n'existe pas d'indicateur coloré pouvant indiquer le terme de la réaction.

Supposons par exemple que nous voulions doser l'ammoniaque dans un chlorure d'ammonium. Par simple volumétrie le dosage n'est pas possible directement, tandis que la méthode physicochimique rend ce titrage très facile en employant simplement la soude comme réactif.

Nous pourrions citer une quantité de dosages volumétriques rendus ainsi possibles directement.

La volumétrie physicochimique a donc sa place toute

marquée parmi les procédés de dosage. Nous pourrions avoir recours à elle quand nous voudrions avoir un dosage précis et nous pourrions avoir telle précision que nous voudrions. Surtout cette méthode pourra rendre de grands services en permettant d'effectuer par volumétrie un grand nombre de dosages qui autrement ne pourraient être faits que par pesée ou par voie détournée.

### Appareils employés — Leur montage.

Il s'agit pour nous de mesurer la résistance d'une colonne de liquide comprise entre deux électrodes. Le dispositif le plus pratique est la cuve qu'ont employée MM. DUTOIT et DUBOIX. Cette cuve représentée par la figure, réduite environ au 1/2 a un volume de 150 centimètres cubes environ.

Le thermomètre est monté à l'émeri sur la cuve. Son réservoir arrive entre les deux électrodes ; il indique donc exactement la température de la colonne de liquide dont on se propose de mesurer la résistance. Ce thermomètre est gradué en 1/5 de degré.

En outre de l'ouverture sur laquelle s'adapte le thermomètre la cuve présente une autre petite ouverture qui sert à l'introduction du réactif.

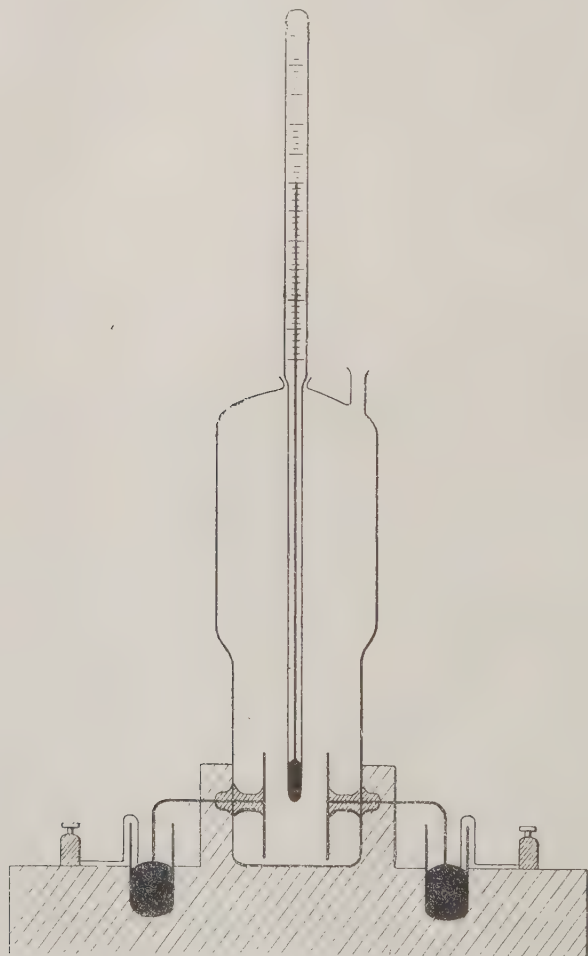
Les électrodes en platine doivent être verticales. Elles sont carrées ou rectangulaires, d'environ 2 centimètres de côté ; leur écartement est d'un peu moins de 2 centimètres.

Aux électrodes sont soudés des fils de platine qui sortent de la cuve et viennent plonger dans deux petits godets de mercure pour assurer un contact parfait et réalisé d'une façon rapide.

On place la cuve sur un support en bois dans lequel pénètre sa partie inférieure. Deux échancrures laissent passer les fils de platine. De cette façon il n'y a qu'à poser la cuve sur son

support pour réaliser le contact avec les appareils de mesure.

Pour se servir de la cuve il faut au préalable platiniser les électrodes de façon à augmenter considérablement leur sur-

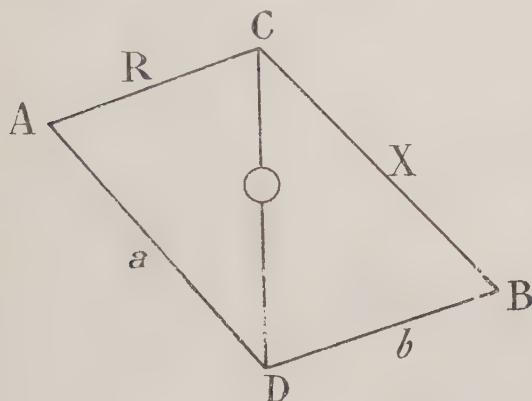


face de contact avec le liquide. Cette opération se fait très simplement en électrolysant dans la cuve au moyen d'un courant très faible (pour avoir un dépôt lent et adhérent) une solution de chlorure de platine. Au préalable on aura soigneusement

nettoyé les électrodes à la soude, puis à l'acide azotique. Pendant l'électrolyse on changera le sens du courant plusieurs fois afin de déposer du platine sur les deux électrodes.

Ainsi préparée la cuve est prête à servir aux mesures.

Nous avons dit que nous mesurons la résistance du liquide à titrer par la méthode du pont de Wheatstone. Rappelons en quelques mots cette méthode bien connue.



Soit  $X$ , la résistance à mesure,  $R$ ,  $a$ ,  $b$ , des résistances de comparaison couplées comme l'indique la figure. Créons une différence de potentiel entre  $A$  et  $B$ , en reliant ces points aux pôles d'une pile, par exemple.

Le courant parcourra les résistances  $A C B$  et  $A D B$ ; il ne passera pas dans le pont  $C D$  lorsque les potentiels de  $C$  et de  $D$  seront égaux, condition réalisée lorsque

$$\frac{R}{a} = \frac{X}{b}, \text{ d'où } X = \frac{R b}{a}$$

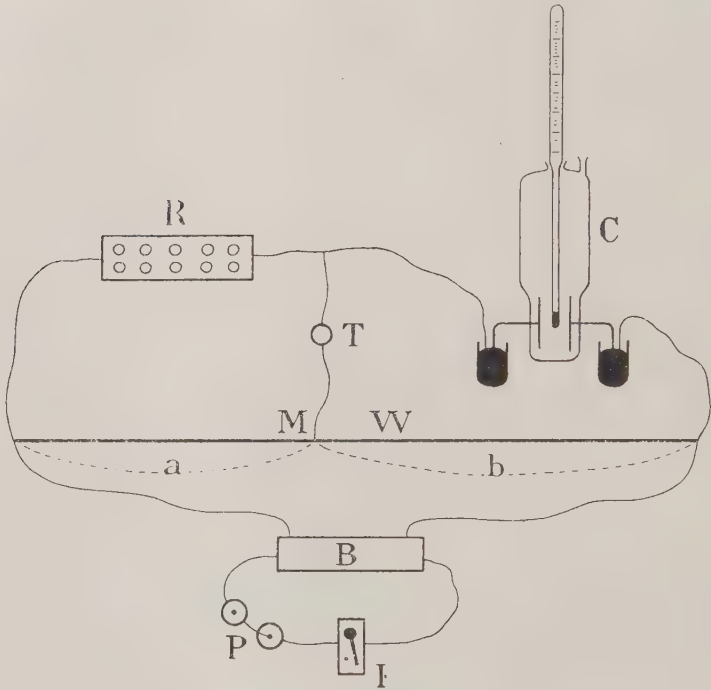
La conductibilité est donc  $\frac{a}{b R}$

Tout d'abord comme il s'agit de mesurer la résistance d'un électrolyte nous ne pouvons employer un courant continu qui dissocierait cet électrolyte. Nous emploierons donc le courant alternatif d'une bobine de Rhumkorf, et l'instrument de  $O$ , au lieu d'être un galvanomètre sera un récepteur téléphonique.

Nous monterons ces appareils selon le schéma.

Le curseur mobile  $M$  sera déplacé le long de la corde du pont de Wheatstone jusqu'à ce que l'on n'entende plus aucun bruit dans le récepteur téléphonique, ou plus exactement jus-

qu'au point où le bruit perçu sera minimum. On arrive par quelques allées et venues du curseur à déterminer très facilement ce point. A ce moment les 4 résistances du pont de



B Robinet de Ruhmkorff.  
P Piles.  
I Interrupteur.  
M Curseur mobile du pont.

C Cuve.  
R Boîte de résistance.  
T Récepteur téléphonique.  
W Pont de Wheatstone à cordes.

Wheatstone sont équilibrées. Comme les résistances des deux parties de la corde du pont sont proportionnelles aux longueurs de ces deux parties on a  $\frac{R}{a} = \frac{C}{b}$  ou  $C = R \frac{b}{a}$ . Ainsi la résistance C de la cuve s'obtiendra en multipliant la résistance R de la boîte par le rapport  $\frac{b}{a}$  des longueurs de corde de chaque côté du curseur.

Voyons maintenant rapidement ce qu'il nous faut employer comme appareils.

Les piles seront deux éléments Leclanché, très suffisants pour ces mesures qui n'exigent que des courants de faible intensité.

La bobine d'induction doit être soigneusement choisie; c'est d'elle que dépend en partie la précision des mesures. En effet suivant la fréquence du courant alternatif qu'elle va produire le téléphone sera plus ou moins sensible. Il est nécessaire pour de bonnes déterminations d'avoir une fréquence assez élevée. On se rendra aisément compte de la fréquence du courant au son du trémbleur de la bobine qui sera d'autant plus aigu que la fréquence sera plus grande.

Nous avons vu dans quelles conditions il fallait employer la cuve.

La boîte de résistance et le récepteur téléphonique n'ont rien de particulier.

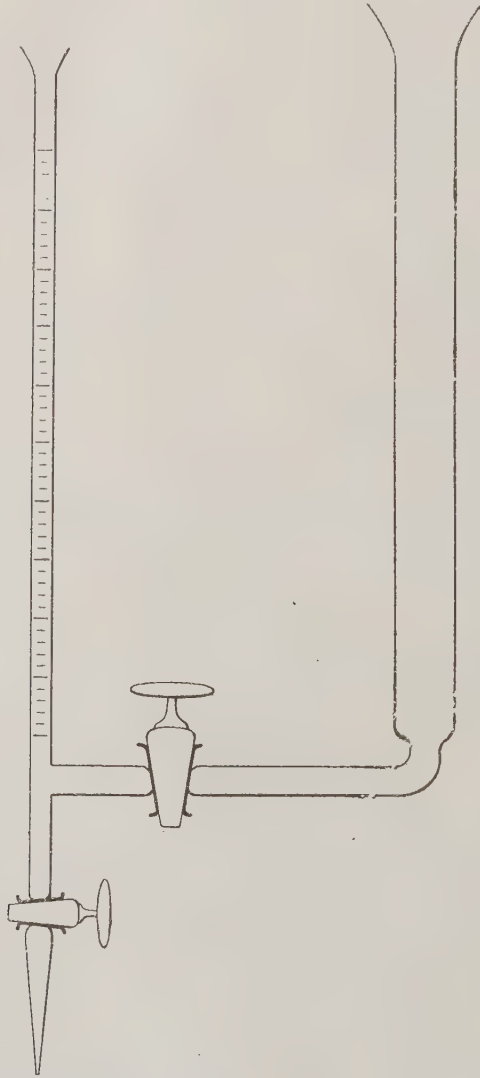
Quant au pont à corde de Wheatstone il mérite d'arrêter un peu notre attention. On choisira de préférence une corde de 1 mètre exactement de façon à diviser la règle commodément en 100 parties égales, et chacune de ces parties en 10.

Ce qu'il importe de ne pas négliger c'est le contact entre le curseur et la corde. Ce contact doit être constant pour faire des déterminations aisées. Il faut bien entendu aussi que ce contact soit parfait pour ne pas donner lieu à des variations d'intensité de son du téléphone, qui gêneraient les mesures. On arrivera aisément à ce résultat en employant comme corde un fil de platine et en adaptant au curseur un fil de platine courbé venant frotter sur la corde.

Le diamètre du fil de platine qui constitue la corde du pont a une grande influence aussi sur la détermination exacte des  $O$  du téléphone. Si l'on employait en effet un fil trop gros, et par conséquent trop conducteur la chute de potentiel le long de ce fil ne serait plus qu'une partie de la différence de potentiel produite par la bobine. Il en résulterait que le courant qui traverse le téléphone pour des positions du curseur voisines du point d'équilibre seraient très affaiblies, par conséquent aussi le bruit peu. Les minima seraient donc moins nets.

Au contraire, si nous employons un fil de platine assez fin,

il sera beaucoup plus résistant que le reste du circuit qui le ferme sur la bobine et par conséquent toute la différence de



potentiel produite par la bobine se trouvera aux deux extrémités de la corde. Les zéros du téléphone seront déterminés avec précision.

Les derniers instruments qui nous seront utiles sont des pipettes jangées exactement calibrées, que l'on se procure aisément, une burette de 10 centimètres cubes graduée en 1/10 de centimètre cube, et enfin une burette de 1 centimètre cube graduée en 1/100 ou en 1/50 de centimètre cube.

La forme la plus pratique à adopter pour cette burette est celle de la figure.

Le remplissage en est rapide grâce au tube réservoir.

Il est indispensable d'avoir cette burette toujours minutieusement propre, car la moindre trace de substance grasse par exemple donnerait immédiatement de grandes erreurs. Il sera indispensable de nettoyer souvent cette burette à l'aide du mélange : acide sulfurique et bichromate de potasse. Lorsqu'on ne se sert pas de la burette on peut y laisser de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique.

---

### Technique à employer pour procéder à un dosage.

Après avoir monté les appareils comme nous venons de l'indiquer nous introduisons dans la cuve par l'ouverture qui sert à fixer le thermomètre la liqueur à titrer. Nous ajoutons au besoin de l'eau pour qu'au moins toute la partie étranglée de la cuve soit remplie (environ 50 cc.). Nous ajustons alors le thermomètre et agitions la cuve doucement.

Pour pouvoir maintenir la température constante il n'est pas pratique d'opérer à la température du laboratoire, car les additions de réactif font presque toujours monter légèrement le thermomètre. Nous chauffons donc quelques instants la cuve dans la main de façon à avoir une température supérieure de 1/2 à 1 degré environ à celle du laboratoire. Nous agitions encore doucement la cuve pour bien égaliser la température, nous notons cette température et plaçons la cuve sur son support.

A l'aide de l'interrupteur nous faisons passer le courant et nous cherchons avec le curseur la position du zéro. Si ce zéro

n'est pas vers le milieu où mieux vers le premier tiers, de la règle graduée nous modifions la résistance de la boîte pour arriver à ce résultat, de façon à ce que pendant tout le dosage le curseur reste environ dans le tiers central de la règle. Nous notons enfin le chiffre de la règle en face du curseur mobile.

Sortant alors la cuve de son support nous débouchons la petite ouverture latérale et nous introduisons par cette ouverture une certaine quantité de réactif qui sera selon le cas  $1/2$  centimètre cube ou  $1/10$  ou  $1/20$  parfois moins encore. Nous ne nous attacherons d'ailleurs pas forcément à introduire une quantité donnée de réactif. L'essentiel est de faire la lecture exacte de la quantité introduite.

Il est très facile d'introduire le réactif par le petit goulot lorsque les parois de celui-ci sont humides. S'il était bouché avec un bouchon trop long les parois n'en seraient pas humectées et presque toujours le réactif introduit resterait formant un ménisque. Comme on tient la cuve à la main l'air de cette cuve se dilate et il s'échapperait une bulle au travers de ce ménisque, ce qui occasionnerait des projections, donc une inexactitude dans le dosage. Il faut donc veiller à ce petit détail.

Après avoir introduit le réactif et rebouché la cuve on l'agite doucement et on lit la température. Presque toujours cette température n'aura pas varié. Si elle avait un peu baissé on réchaufferait la cuve dans la main jusqu'à avoir exactement la température initiale. Il ne faut pas dans tout le dosage avoir un écart de plus de  $2/10$  de degré.

Replaçant la cuve sur son support on fait à nouveau la mesure de résistance et on note en regard de la quantité de réactif le nouveau chiffre indiqué par le curseur sur la règle.

On poursuit l'opération de la sorte jusqu'à la fin du titrage. On s'aperçoit presque toujours de cette fin sans construire le graphique au simple examen des chiffres lus sur la règle.

Il peut arriver que dans le dosage la conductibilité varie beaucoup et que le curseur se rapproche trop d'une des extrémités de la corde. Pour de bonnes déterminations il doit rester environ dans le tiers central de celle-ci. Si ce cas n'est pas réalisé on y reviendra très simplement en modifiant la résistance

de la boîte, en la diminuant de moitié par exemple. On note cette modification et on se contente de doubler les chiffres trouvés alors pour les conductibilités.

Les chiffres lus sur la règle nous mesurent la distance  $a$  (figure page 15). Ce que nous voulons connaître c'est non pas la résistance  $G = \frac{b}{a} R$ , mais son inverse  $\frac{1}{G} = \frac{a}{b} \frac{1}{R}$ . En réalité nous prenons simplement pour valeur de la conductibilité la valeur du rapport  $\frac{a}{b}$ . Si la corde a 1 mètre de long et que nous l'ayons graduée en centimètres ce sera  $\frac{a}{100 - a}$ .

La table suivante contient les rapports  $\frac{a}{b} = \frac{a}{100 - a}$  pour toutes les valeurs de  $a$  comprises entre 1 et 99.9.

$\frac{a}{100 - a}$  pour  $a = 1$  jusqu'à  $a = 99,9$ .

| a  | 0     | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
|----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 00 | 0,000 | 001 | 002 | 003 | 004 | 005 | 006 | 007 | 008 | 009 |
| 01 | 040   | 041 | 042 | 043 | 044 | 045 | 046 | 047 | 048 | 049 |
| 02 | 020   | 021 | 022 | 023 | 025 | 026 | 027 | 028 | 029 | 030 |
| 03 | 031   | 032 | 033 | 034 | 035 | 036 | 037 | 038 | 039 | 041 |
| 04 | 042   | 043 | 044 | 045 | 046 | 047 | 048 | 049 | 050 | 051 |
| 05 | 053   | 054 | 055 | 056 | 057 | 058 | 059 | 060 | 062 | 063 |
| 06 | 064   | 065 | 066 | 067 | 068 | 069 | 071 | 072 | 073 | 074 |
| 07 | 075   | 076 | 078 | 079 | 080 | 081 | 082 | 083 | 085 | 086 |
| 08 | 087   | 088 | 089 | 090 | 092 | 093 | 094 | 095 | 096 | 098 |
| 09 | 099   | 100 | 101 | 102 | 104 | 105 | 106 | 107 | 109 | 110 |
| 10 | 0,111 | 112 | 114 | 115 | 116 | 117 | 119 | 120 | 121 | 122 |
| 11 | 124   | 125 | 126 | 127 | 129 | 130 | 131 | 132 | 134 | 135 |
| 12 | 136   | 138 | 139 | 140 | 142 | 143 | 144 | 145 | 147 | 148 |
| 13 | 149   | 151 | 152 | 153 | 155 | 156 | 157 | 159 | 160 | 161 |
| 14 | 163   | 164 | 165 | 167 | 168 | 170 | 171 | 172 | 174 | 175 |
| 15 | 176   | 178 | 179 | 181 | 182 | 183 | 185 | 186 | 188 | 189 |
| 16 | 190   | 192 | 193 | 195 | 196 | 198 | 199 | 200 | 202 | 203 |
| 17 | 205   | 206 | 208 | 209 | 211 | 212 | 214 | 215 | 217 | 218 |
| 18 | 219   | 222 | 223 | 224 | 225 | 228 | 229 | 230 | 231 | 233 |
| 19 | 235   | 236 | 238 | 239 | 241 | 242 | 244 | 245 | 247 | 248 |
| 20 | 250   | 252 | 253 | 255 | 256 | 258 | 259 | 261 | 263 | 264 |
| 21 | 266   | 267 | 269 | 271 | 272 | 274 | 275 | 277 | 279 | 280 |
| 22 | 282   | 284 | 285 | 287 | 289 | 290 | 292 | 294 | 295 | 297 |
| 23 | 299   | 300 | 302 | 304 | 305 | 307 | 309 | 311 | 312 | 314 |
| 24 | 0,316 | 317 | 319 | 321 | 323 | 324 | 326 | 328 | 330 | 332 |
| 25 | 333   | 335 | 337 | 339 | 340 | 342 | 344 | 346 | 348 | 349 |
| 26 | 351   | 353 | 355 | 357 | 359 | 360 | 362 | 364 | 366 | 368 |
| 27 | 370   | 372 | 374 | 375 | 377 | 379 | 381 | 383 | 385 | 387 |
| 28 | 389   | 391 | 393 | 395 | 397 | 399 | 401 | 402 | 404 | 406 |
| 29 | 0,408 | 410 | 412 | 414 | 416 | 418 | 420 | 422 | 424 | 426 |
| 30 | 429   | 431 | 433 | 435 | 437 | 439 | 441 | 443 | 445 | 447 |
| 31 | 449   | 451 | 453 | 456 | 458 | 460 | 462 | 464 | 466 | 468 |
| 32 | 471   | 473 | 475 | 477 | 479 | 481 | 484 | 486 | 488 | 490 |
| 33 | 492   | 495 | 497 | 499 | 501 | 504 | 506 | 508 | 511 | 513 |
| 34 | 0,515 | 517 | 520 | 522 | 524 | 527 | 529 | 531 | 534 | 536 |
| 35 | 538   | 541 | 543 | 546 | 548 | 550 | 553 | 555 | 558 | 560 |
| 36 | 562   | 565 | 568 | 570 | 572 | 575 | 577 | 580 | 582 | 585 |
| 37 | 587   | 590 | 592 | 595 | 597 | 600 | 603 | 605 | 608 | 610 |
| 38 | 0,613 | 616 | 618 | 621 | 623 | 626 | 629 | 631 | 634 | 637 |
| 39 | 639   | 642 | 645 | 648 | 650 | 653 | 656 | 658 | 661 | 664 |
| 40 | 667   | 669 | 672 | 675 | 678 | 681 | 683 | 686 | 689 | 692 |
| 41 | 695   | 698 | 701 | 704 | 706 | 709 | 712 | 715 | 718 | 721 |
| 42 | 0,724 | 727 | 730 | 733 | 736 | 739 | 742 | 745 | 748 | 751 |
| 43 | 754   | 757 | 761 | 764 | 767 | 770 | 773 | 776 | 779 | 782 |
| 44 | 786   | 789 | 792 | 795 | 799 | 802 | 805 | 808 | 812 | 815 |
| 45 | 0,818 | 821 | 825 | 828 | 831 | 835 | 838 | 842 | 845 | 848 |
| 46 | 852   | 855 | 859 | 862 | 865 | 869 | 873 | 876 | 880 | 883 |
| 47 | 887   | 890 | 894 | 897 | 901 | 905 | 908 | 912 | 916 | 919 |
| 48 | 0,923 | 927 | 930 | 934 | 938 | 942 | 945 | 949 | 953 | 957 |
| 49 | 961   | 965 | 968 | 972 | 976 | 980 | 984 | 988 | 992 | 996 |

| a  | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 50 | 4 000 | 4 004 | 4 006 | 4 012 | 1 016 | 1 020 | 1 024 | 4 028 | 4 033 | 4 037 |
| 51 | 4 044 | 4 045 | 4 049 | 4 053 | 1 058 | 1 062 | 4 066 | 4 070 | 4 075 | 4 079 |
| 52 | 4 083 | 1 088 | 4 092 | 4 096 | 1 101 | 4 105 | 4 110 | 4 114 | 4 119 | 4 123 |
| 53 | 1 128 | 4 132 | 4 137 | 4 141 | 4 146 | 4 151 | 4 155 | 4 160 | 4 165 | 4 169 |
| 54 | 4 174 | 4 179 | 4 183 | 4 188 | 4 193 | 4 198 | 4 203 | 4 208 | 4 212 | 4 217 |
| 55 | 4 222 | 4 227 | 4 232 | 4 237 | 4 242 | 4 247 | 4 252 | 4 257 | 4 262 | 4 268 |
| 56 | 4 273 | 4 278 | 4 283 | 4 288 | 4 294 | 4 299 | 4 304 | 4 309 | 4 315 | 4 320 |
| 57 | 4 326 | 4 331 | 1 336 | 1 342 | 4 347 | 4 353 | 4 358 | 4 364 | 4 370 | 4 375 |
| 58 | 4 384 | 4 387 | 4 392 | 4 398 | 4 404 | 4 410 | 4 415 | 4 421 | 4 427 | 4 433 |
| 59 | 4 439 | 4 445 | 4 451 | 4 457 | 4 463 | 4 469 | 4 475 | 4 481 | 4 488 | 4 494 |
| 60 | 4 500 | 4 506 | 4 513 | 4 519 | 4 525 | 4 532 | 4 538 | 4 545 | 4 551 | 4 558 |
| 61 | 4 564 | 4 571 | 4 577 | 4 584 | 4 591 | 4 597 | 4 604 | 4 611 | 4 618 | 4 625 |
| 62 | 1 632 | 4 639 | 4 646 | 4 653 | 4 660 | 4 667 | 4 674 | 4 681 | 4 688 | 4 695 |
| 63 | 4 703 | 4 710 | 4 717 | 4 725 | 4 732 | 4 740 | 4 747 | 4 755 | 4 762 | 4 770 |
| 64 | 4 778 | 4 786 | 4 793 | 4 801 | 4 809 | 4 817 | 4 825 | 4 833 | 4 841 | 4 849 |
| 65 | 4 857 | 4 865 | 4 874 | 4 882 | 4 890 | 4 899 | 4 907 | 4 915 | 4 924 | 4 933 |
| 66 | 4 944 | 4 950 | 4 959 | 4 967 | 4 976 | 4 985 | 4 994 | 2 003 | 2 012 | 2 021 |
| 67 | 2 030 | 2 040 | 2 049 | 2 058 | 2 067 | 2 077 | 2 086 | 2 096 | 2 106 | 2 115 |
| 68 | 2 125 | 2 135 | 2 145 | 2 155 | 2 165 | 2 175 | 2 185 | 2 195 | 2 205 | 2 215 |
| 69 | 2 226 | 2 236 | 2 247 | 2 257 | 2 268 | 2 279 | 2 289 | 2 300 | 2 314 | 2 322 |
| 70 | 2 333 | 2 344 | 2 356 | 2 367 | 2 378 | 2 390 | 2 404 | 2 413 | 2 425 | 2 436 |
| 71 | 2 448 | 2 460 | 2 472 | 2 484 | 2 497 | 2 509 | 2 524 | 2 534 | 2 546 | 2 559 |
| 72 | 2 571 | 2 584 | 2 597 | 2 610 | 2 623 | 2 636 | 2 650 | 2 663 | 2 676 | 2 690 |
| 73 | 2 704 | 2 717 | 2 731 | 2 745 | 2 759 | 2 774 | 2 788 | 2 802 | 2 817 | 2 834 |
| 74 | 2 846 | 2 861 | 2 876 | 2 891 | 2 906 | 2 922 | 2 937 | 2 953 | 2 968 | 2 984 |
| 75 | 3 000 | 3 016 | 3 032 | 3 049 | 3 065 | 3 082 | 3 098 | 3 115 | 3 132 | 3 149 |
| 76 | 3 167 | 3 184 | 3 202 | 3 219 | 3 237 | 3 255 | 3 274 | 3 292 | 3 310 | 3 329 |
| 77 | 3 348 | 3 367 | 3 386 | 3 405 | 3 425 | 3 444 | 3 464 | 3 484 | 3 505 | 3 525 |
| 78 | 3 545 | 3 566 | 3 587 | 3 608 | 3 630 | 3 654 | 3 673 | 3 695 | 3 717 | 3 739 |
| 79 | 3 762 | 3 785 | 3 808 | 3 831 | 3 854 | 3 878 | 3 902 | 3 926 | 3 950 | 3 975 |
| 80 | 4 000 | 4 025 | 4 051 | 4 076 | 4 102 | 4 128 | 4 155 | 4 181 | 4 208 | 4 236 |
| 81 | 4 263 | 4 291 | 4 319 | 4 348 | 4 376 | 4 405 | 4 435 | 4 465 | 4 495 | 4 525 |
| 82 | 4 556 | 4 587 | 4 618 | 4 650 | 4 682 | 4 714 | 4 747 | 4 780 | 4 814 | 4 848 |
| 83 | 4 882 | 4 917 | 4 952 | 4 988 | 5 024 | 5 061 | 5 098 | 5 135 | 5 173 | 5 211 |
| 84 | 5 250 | 5 289 | 5 329 | 5 369 | 5 410 | 5 452 | 5 494 | 5 536 | 5 579 | 5 623 |
| 85 | 5 667 | 5 711 | 5 757 | 5 803 | 5 849 | 5 897 | 5 944 | 5 993 | 6 042 | 6 092 |
| 86 | 6 143 | 6 194 | 6 246 | 6 299 | 6 355 | 6 407 | 6 463 | 6 519 | 6 576 | 6 634 |
| 87 | 6 692 | 6 752 | 6 813 | 6 874 | 6 937 | 7 000 | 7 075 | 7 130 | 7 197 | 7 264 |
| 88 | 7 333 | 7 403 | 7 475 | 7 547 | 7 621 | 7 696 | 7 772 | 7 850 | 7 929 | 8 009 |
| 89 | 8 091 | 8 174 | 8 259 | 8 346 | 8 434 | 8 524 | 8 615 | 8 709 | 8 804 | 8 901 |
| 90 | 9 000 | 9 101 | 9 204 | 9 309 | 9 417 | 9 526 | 9 638 | 9 753 | 9 870 | 9 989 |
| 91 | 10 11 | 10 33 | 10 36 | 10 49 | 10 63 | 10 77 | 10 90 | 11 05 | 11 20 | 11 35 |
| 92 | 11 50 | 11 66 | 11 82 | 11 99 | 12 16 | 12 33 | 12 51 | 12 70 | 12 89 | 13 08 |
| 93 | 13 29 | 13 49 | 13 71 | 13 93 | 14 15 | 14 38 | 14 63 | 14 87 | 15 13 | 15 39 |
| 94 | 15 67 | 15 95 | 16 24 | 16 54 | 16 86 | 17 18 | 17 52 | 17 87 | 18 23 | 18 61 |
| 95 | 19 00 | 19 44 | 19 83 | 20 28 | 20 74 | 21 22 | 21 73 | 22 26 | 22 84 | 23 39 |
| 96 | 24 00 | 24 64 | 25 32 | 26 03 | 26 78 | 27 57 | 28 41 | 29 30 | 30 25 | 31 26 |
| 97 | 32 33 | 33 48 | 34 71 | 36 04 | 37 46 | 39 00 | 40 67 | 42 48 | 44 45 | 46 62 |
| 98 | 49 00 | 516   | 54 6  | 57 8  | 61 5  | 65 7  | 70 4  | 75 9  | 82 3  | 89 9  |
| 99 | 99 00 | 110   | 124   | 142   | 166   | 199   | 249   | 332   | 459   | 629   |

Ces valeurs une fois connues nous n'avons plus qu'à construire le graphique sur du papier quadrillé en portant les quantités de réactif en abscisse et les conductibilités en ordonnée.

Il peut arriver qu'une détermination soit mauvaise et qu'un point sorte nettement de la courbe. Comme on connaît toujours la forme que doit affecter la courbe il suffit de ne pas tenir compte du point mal déterminé.

---

## DEUXIÈME PARTIE

---

Nous avons cherché à appliquer la méthode physicochimique aux dosages courants des éléments de l'urine.

Il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir le titrage de tous les éléments principaux. En particulier les éléments organiques n'ont pu être titrés, et malgré la persistance de nos efforts nous n'avons même pu obtenir une méthode vraiment bonne pour le dosage de l'urée.

Les éléments minéraux ont donné lieu à de moins grandes difficultés et nous allons exposer les résultats que nous avons obtenus pour le dosage de l'acidité urinaire, des sels ammoniacaux, des phosphates, de l'acidité totale, des chlorures et des sulfates.

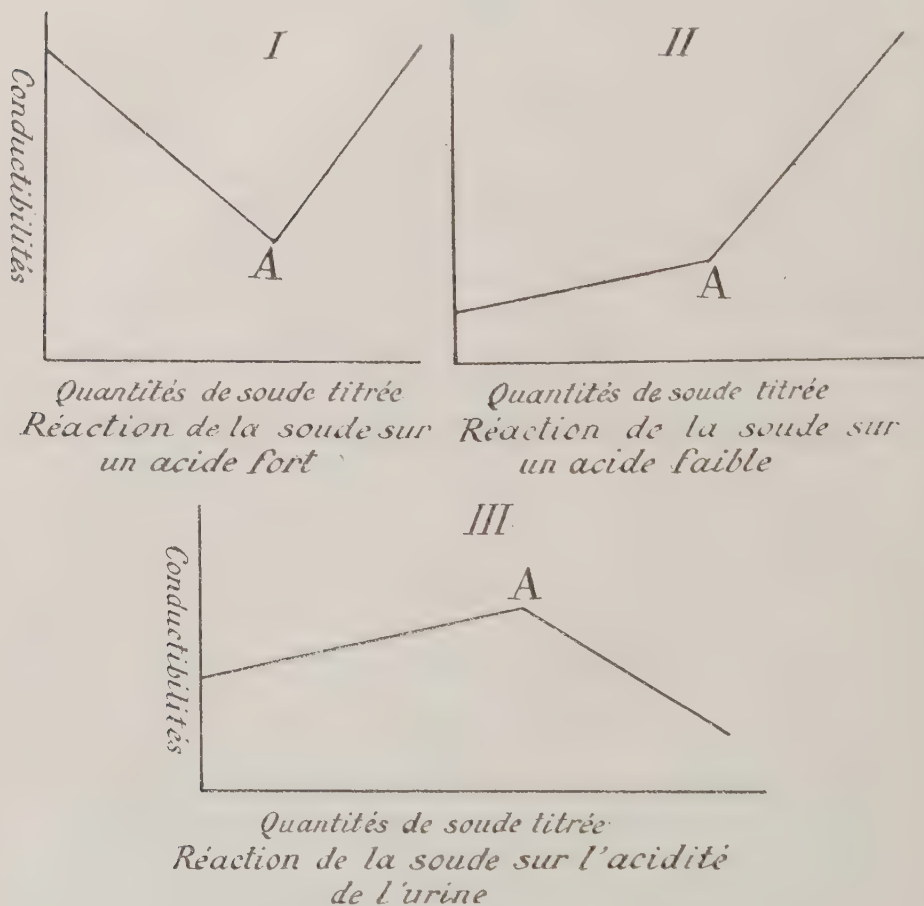
### Dosage de l'acidité urinaire (acidité apparente)

Le dosage de l'acidité apparente de l'urine par volumétrie directe n'offre aucune difficulté. Rappelons toutefois rapidement comment il doit être effectué.

On opère sur 20 cc. d'urine mesurés à l'aide d'une pipette à deux traits. A cette urine on ajoute une goutte de phtaléine. On titre avec une solution de soude N/10. On s'arrête dès l'apparition de la teinte rosé. Le virage nécessite une certaine habitude pour être apprécié exactement. De plus les sels ammoniacaux de l'urine retardent le virage de la phtaléine. Il faudra tenir compte de ce retard dans un dosage exact. Pour cela il suffit de retrancher 1/10 de centimètre cube de soude

correspondant à l'acidité pour 3 cc. de la même soude nécessaires au dosage de l'ammoniaque (voir ce dosage).

On exprime en général l'acidité de l'urine en  $\text{PO}^1\text{H}^3$ . Comme



nous emploierons ici la soude N/5 et que la solution N/5 d'acide

phosphorique contient  $\frac{98}{15} = 6,533$  de  $\text{PO}^1\text{H}^3$  par litre.

chaque centimètre cube de soude N/5 équivalent à 0 gr. 006,533 d'acide phosphorique.

Le dosage de l'acidité urinaire par volumétrie physicochimique se fera très simplement en titrant l'urine à l'aide d'une solution de soude. Nous éliminerons ici le retard au virage dû aux sels ammoniacaux puisque ce retard est dû à l'action de ces sels sur la phthaléine.

La courbe obtenue par la réaction de la soude sur l'urine n'est pas celle à laquelle nous aurions pu nous attendre. La conductibilité augmente avec la quantité de soude ajoutée jusqu'au point A, puis diminue ensuite.

Dans le titrage d'un acide fort par la soude nous aurons une courbe de la forme I où le point A indique la saturation de l'acide.

Si au contraire nous voulons construire la courbe de neutralisation d'un acide faible par la soude, nous aurons le graphique II où le point A indique toujours la saturation de l'acide.

Ainsi dans le cas d'un acide fort la conductibilité décroît jusqu'à la saturation puis croît après cette saturation, dans le cas d'un acide faible la conductibilité croît toujours, mais moins vite avant la saturation qu'après.

En cherchant à titrer l'acidité urinaire par la soude nous pouvions donc nous attendre normalement à trouver un graphique de la forme II. En effet, nous savons que l'acidité de l'urine est due certainement à des acides faibles et il était peu probable de rencontrer la forme I.

Cette acidité urinaire paraît due à du phosphate monosodique seul ou mélangé dans certains cas à des acides organiques libres divers. Ainsi en titrant l'acidité urinaire par la soude nous construirions le graphique de la transformation du phosphate monosodique en phosphate disodique puis trisodique.

Mais nous savons (analyse des vins par volumétrie physicochimique, page 60) que l'acide phosphorique titré par la soude donne une courbe descendante pendant la saturation de la première valence qui compte ainsi comme acidité forte ; puis ascendante pendant la saturation des deux dernières valences qui fonctionnent comme acide faible. De plus la totalité de

l'acide phosphorique n'est pas titrée et le point final de la réaction correspond seulement aux  $\frac{5}{6}$  de la quantité d'acide phosphorique. Au point de vue conductibilité le 1<sup>er</sup> OH serait donc acide fort, le 2<sup>e</sup> acide faible, et le 3<sup>e</sup> acide faible pour la moitié de sa valeur seulement.

En titrant l'acidité de l'urine par la méthode des conductibilités nous devons donc nous attendre à avoir une courbe ascendante pendant la neutralisation des phosphates acides ; puis ascendante, mais avec une pente plus forte, après cette neutralisation. Nous devons de plus nous attendre à ne pas trouver le même chiffre dans le dosage de l'acidité que dans le titrage direct avec la phtaléine comme indicateur, puisque la phtaléine vire dès la transformation totale en phosphate disodique, alors que la courbe de conductibilité indique le point final de la réaction au milieu de la transformation  $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H}$  en  $\text{PO}^4 \text{Na}^3$ .

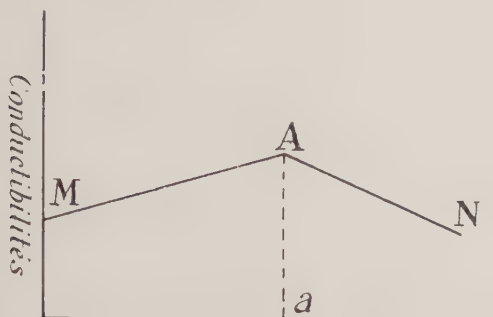
Il en est tout autrement dans le dosage de l'acidité trinaire. C'est nous l'avons dit le graphique III que nous obtenons et le point de saturation A correspond exactement au virage à la phtaléine, c'est-à-dire à la transformation en  $\text{PO}^4 \text{Na}^3 \text{H}$ .

Pour expliquer ce fait particulier il nous faut penser aux autres éléments de l'urine qui viennent modifier la forme de la courbe de neutralisation par la soude. En effet, la soude réagit sur les sels d'ammonium et de magnésium pour en libérer l'ammoniaque et la magnésie, et ces réactions sont enregistrées par la courbe.

Nous pensons donc que dans la partie MA de la courbe la soude réagit sur le phosphate monosodique existant dans l'urine pour le transformer en phosphate disodique, transformation qui est totale en A. Aussitôt cette transformation accomplie la soude réagit sur les sels ammoniacaux de l'urine (au lieu de transformer  $\text{PO}^4 \text{Na}^2 \text{H}$  en  $\text{PO}^4 \text{Na}^3$ , ce qui aurait lieu sans la présence de ces sels ammoniacaux). La liqueur devenant alcaline à partir de ce moment il précipite du phosphate tricalcique et du phosphate ammoniacomagnésien. C'est peut-être

cette précipitation qui explique que la conductibilité décroisse.

Ainsi c'est la présence des sels ammoniacaux et calcaires qui va nous permettre de doser l'acidité de l'urine. Sans ces

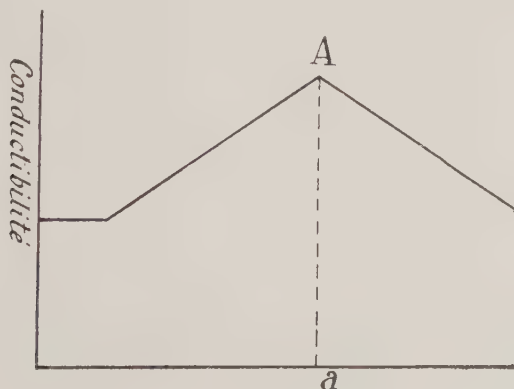


sels la courbe de saturation à la soude ne nous indiquerait pas la transformation totale en  $\text{PO}_4^{4-} \text{Na}^2 \text{H}$ .

Signalons que la forme de la courbe peut être modifiée dans certains cas et corres-

pondre au graphique ci-contre.

Ce fait s'observe pour les urines très acides et nous pensons qu'il faut l'attribuer à ce que le phosphate monosodique n'est pas seul à produire l'acidité, mais qu'il se trouve associé



à des acides libres. La soude réagirait d'abord sur ces acides libres pendant le temps où la courbe est une droite horizontale, puis, après les avoir saturés, transformerait le phosphate monosodique en phosphate disodique. Quoi qu'il en soit l'abscisse O a du point A mesure toujours la quantité de soude correspondante à l'acidité apparente de l'urine.

Pour titrer l'acidité apparente de l'urine nous introduisons dans la cuve 10 cc. d'urine exactement mesurés et nous ajoutons de l'eau distillée, comme il a été déjà indiqué pour effectuer n'importe quel dosage. La soude employée sera assez concentrée N/4 ou N/5. Nous avons employé la soude N/5.

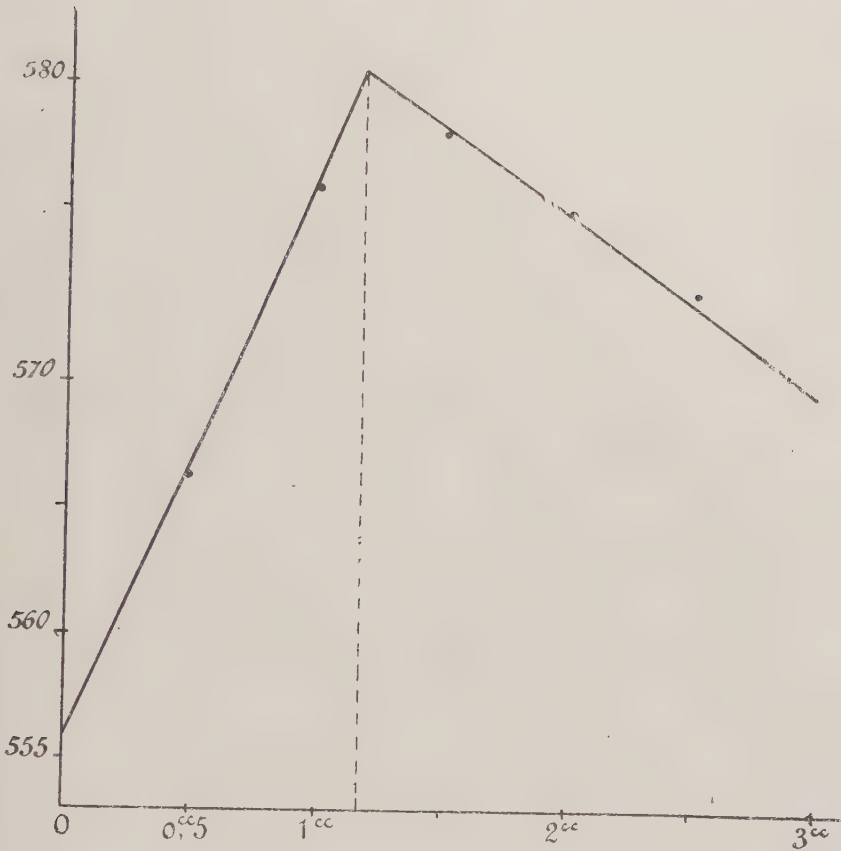
Nous construisons ensuite le graphique et nous mesurons l'abscisse  $x$  du point A, qui nous indique en centimètres cubes la quantité de soude nécessaire à la neutralisation des 10 cc. d'urine.

1 cc. de Na OH N/5 correspondant à 0 gr. 006,533 de  $\text{PO}^+\text{H}^3$ , et puisque nous opérons sur 10 cc., l'urine examinée a par litre une acidité de :

$$x. 0,6533 \text{ (en } \text{PO}^+\text{H}^3\text{)}$$

Voici quelques dosages effectués dans ces conditions, avec l'indication pour chacun d'eux de l'acidité apparente trouvée en titrant volumétriquement avec soin la même urine avec la même soude N/5.

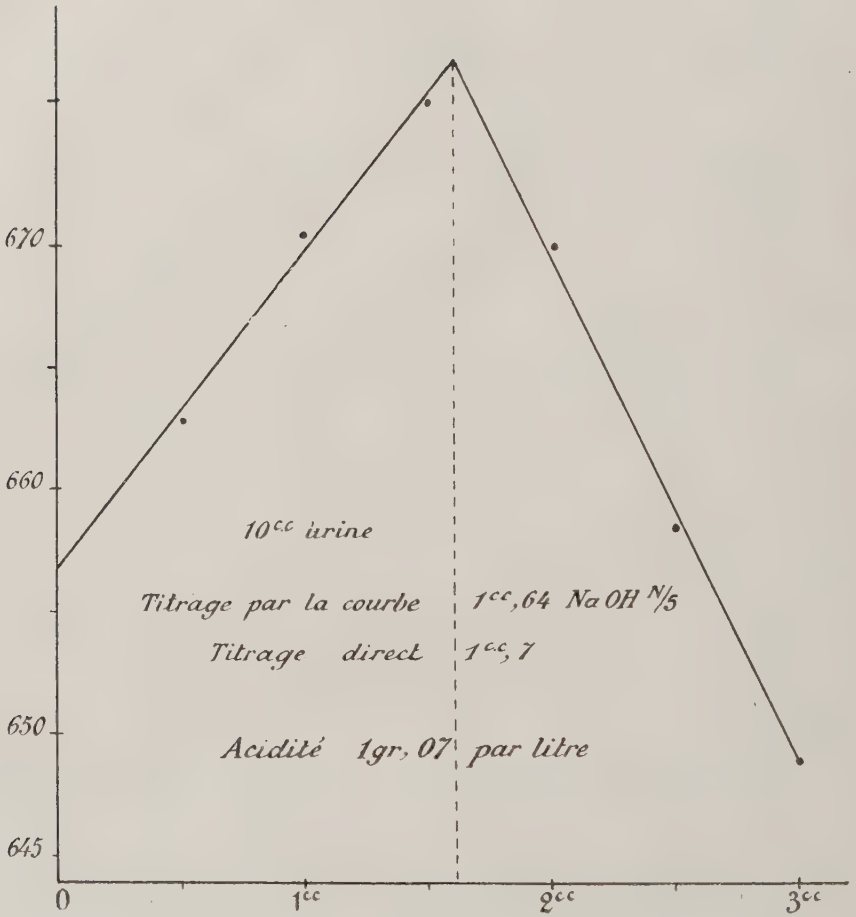
|                           |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/3 en c.c. . . .   | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités . . . . . | 556 | 566 | 576 | 579 | 576 | 574 | 570 |



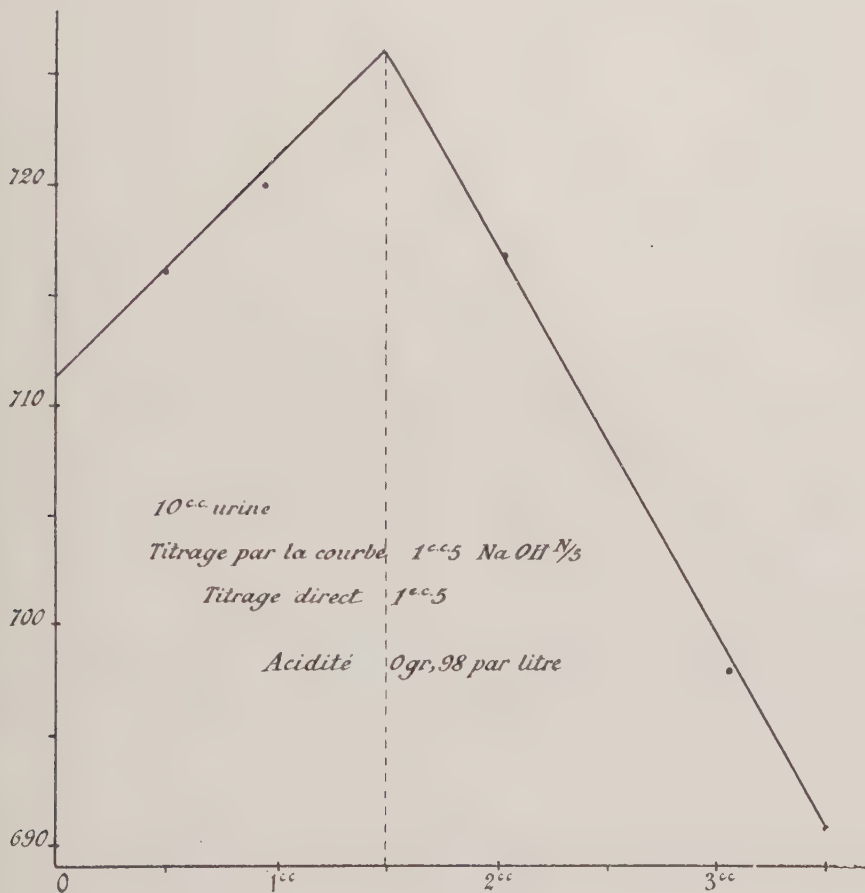
10 c.c. urine :

Titrage par la courbe . . . . . 1 c.c. 23 NaOH N/3  
 Titrage direct . . . . . 1 c.c. 2 —  
 Acidité . . . . . 0 gr. 80 par litre

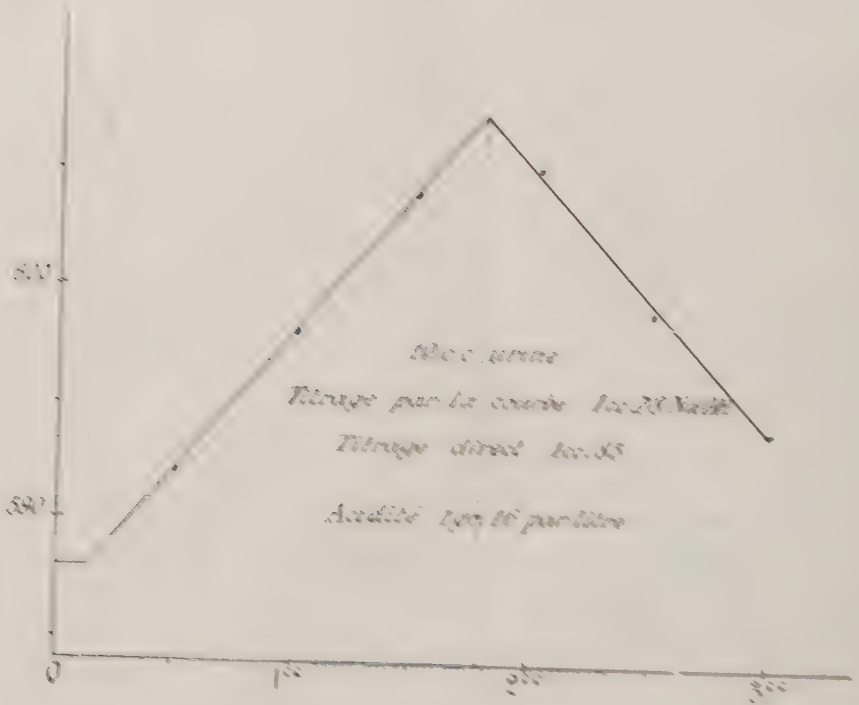
|                        |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités. ....  | 657 | 662 | 670 | 675 | 670 | 658 | 649 |



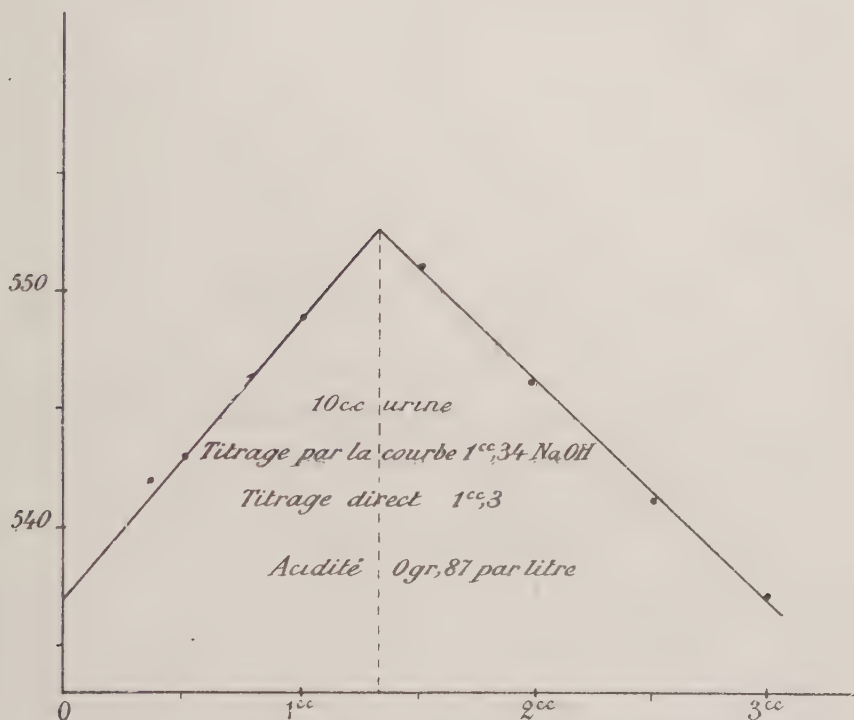
|                        |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N°3 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 3   | 3,5 |
| Conductibilités. ....  | 714 | 716 | 720 | 726 | 713 | 698 | 691 |



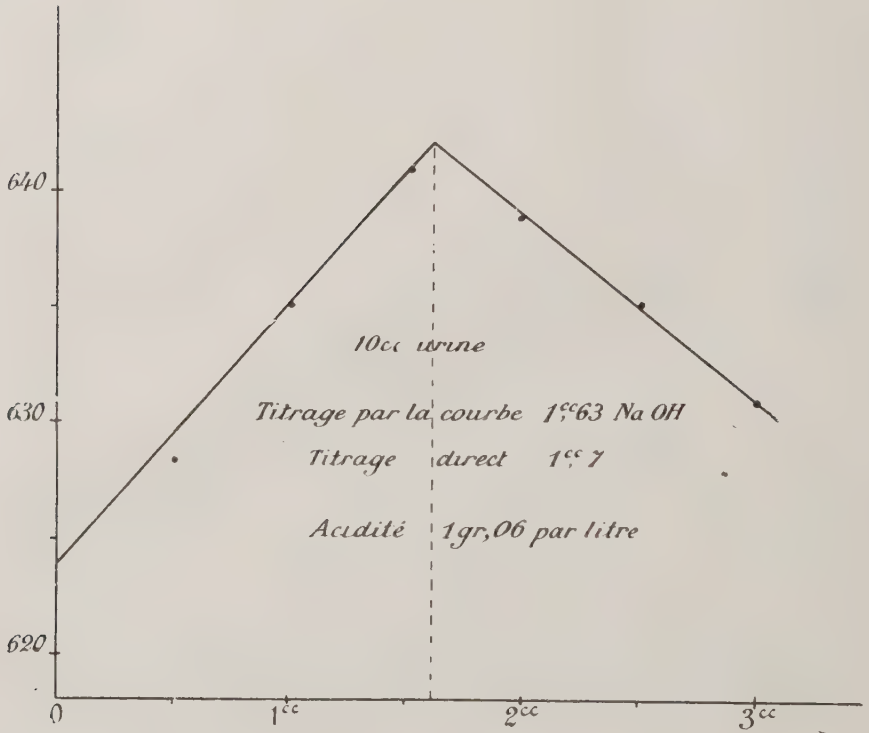
|                        |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sonde N 3 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités ....   | 388 | 592 | 598 | 604 | 603 | 590 | 594 |



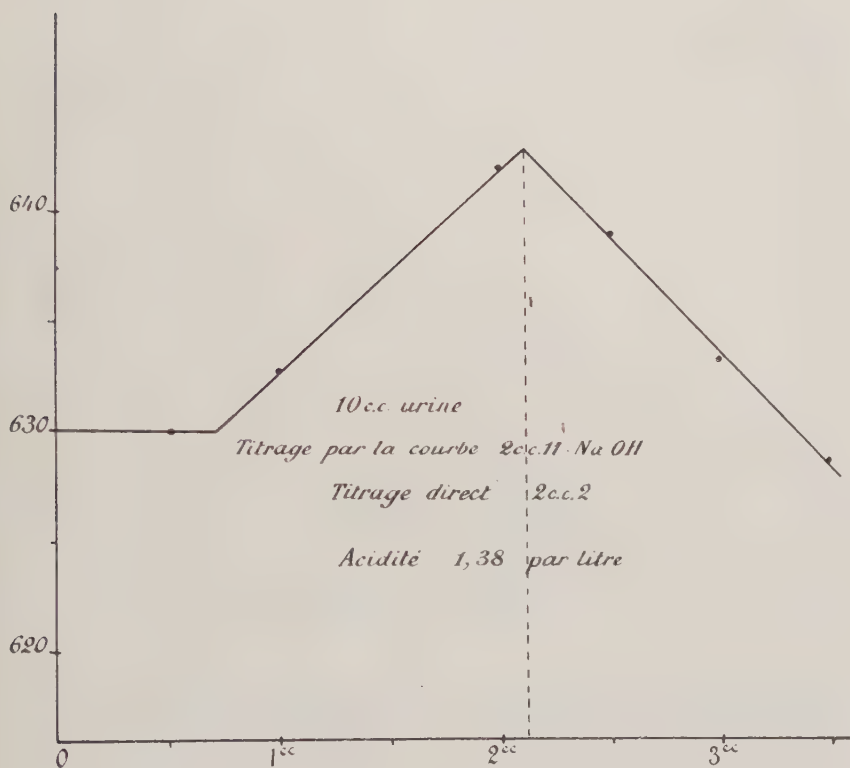
|                           |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sonde N/5 en c.c. . . . . | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités . . . . . | 537 | 543 | 549 | 552 | 546 | 541 | 537 |



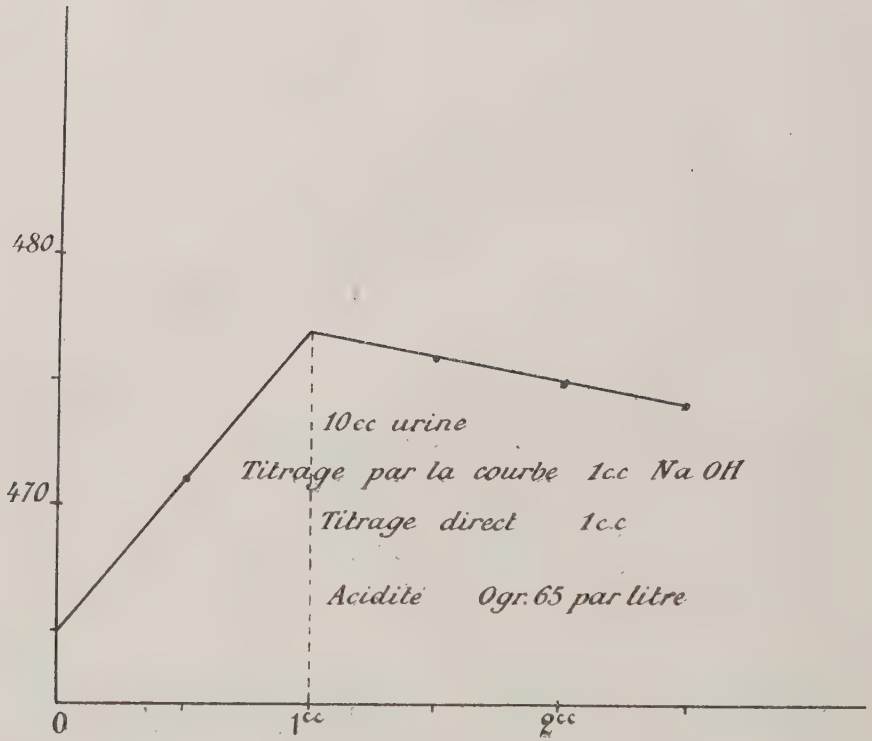
|                        |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités .....  | 624 | 628 | 635 | 641 | 639 | 635 | 631 |



|                           |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N 5 en c.c. ....    | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 |
| Conductibilités . . . . . | 630 | 630 | 633 | 637 | 642 | 639 | 633 | 629 |

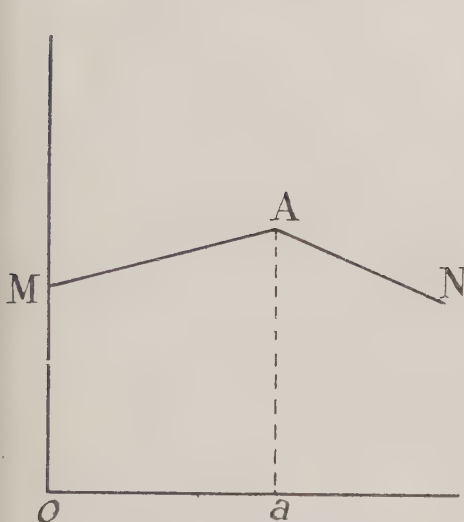


|                       |     |     |     |     |     |     |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/3 en c.c..... | 0.  | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 |
| Conductibilités.....  | 465 | 471 | 477 | 476 | 475 | 474 |

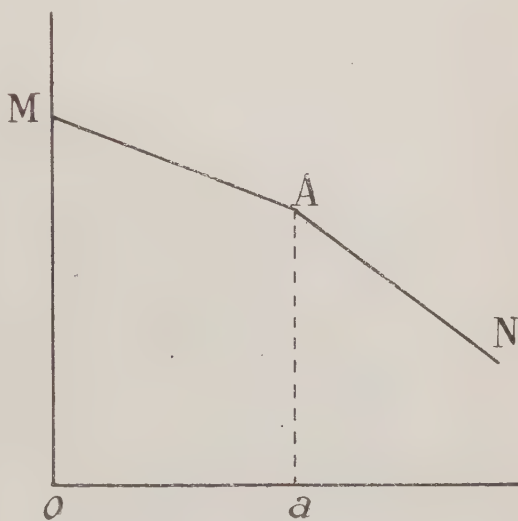


Ainsi la concordance entre les deux dosages montre bien que l'on titre par les conductibilités la même acidité que par la volumétrie directe en employant la phtaléine comme indicateur.

Il est d'ailleurs loisible d'employer pour le titrage une autre base que la soude. Nous avons songé à employer la baryte et ceci dans l'espoir de pouvoir titrer les sulfates et les phosphates. Disons tout de suite que ce titrage n'a pas été possible. Toutefois l'acidité apparente de l'urine paraît être indiquée aussi bien par la courbe à la baryte que par la courbe à la soude.



Saturation de l'urine par la soude.



Saturation de l'urine par la baryte.

Mais la forme de la partie MA est modifiée. En effet la conductibilité au lieu de croître pendant la transformation des phosphates monobasiques en phosphates bibasiques, décroît. Ce fait peut d'ailleurs s'expliquer par la précipitation de sulfate de baryte qui commence dès les premières additions de baryte.

Quoi qu'il en soit la détermination du point A nous a paru en général moins bonne dans le cas de la baryte que dans le cas de la soude, et nous n'avons pas jugé utile d'en poursuivre l'emploi.

## Dosage des sels ammoniacaux.

Le dosage volumétrique des sels ammoniacaux de l'urine se fait en utilisant la réaction du formol qui donne avec ces sels de l'hexaméthylénetétramine et libère la quantité d'acide correspondante :



Bien entendu il est nécessaire pour faire le dosage de cette quantité d'acide d'opérer sur l'urine neutre et avec du formol neutre. Aussi ce dosage se fait-il après celui de l'acidité urinaire.

On opère sur 20 cc. d'urine. On titre l'acidité apparente à la soude N/10, puis on ajoute un excès (30 cc. environ) de formol (solution commerciale étendue au 1/2) préalablement neutralisée à l'aide de la soude N/10. On retire alors l'acidité du liquide en allant jusqu'à teinte légèrement rose de la phtaléine. Cette acidité correspond à la quantité d'ammoniacque de l'urine.

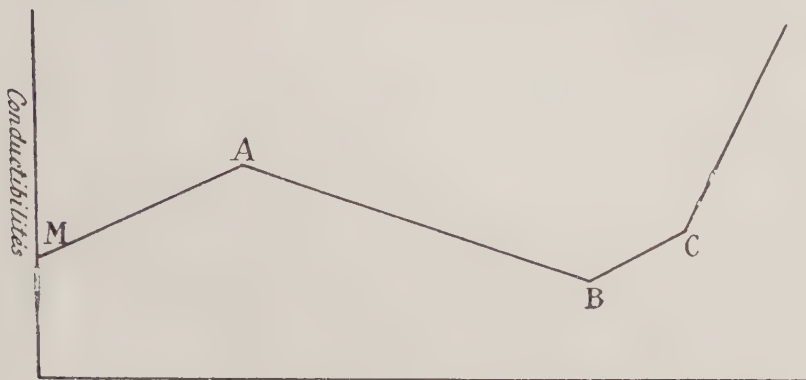
Nous avons vu pourtant, dans le dosage de l'acidité apparente, que le virage de la phtaléine était retardé par la présence des sels ammoniacaux et qu'il fallait tenir compte de ce retard. Il faut également en tenir compte pour le dosage de l'ammoniacque. Il suffira d'ajouter à la quantité de soude trouvée 1/10 de centimètre cube pour 3 cc., c'est-à-dire d'augmenter cette quantité de 1/30 de sa valeur.

On exprime les résultats en ammoniac. Nous emploierons ici, comme pour l'acidité, la soude N/5. Donc 1 cc. de soude N/5 correspond à  $\frac{17}{5} \cdot \frac{1}{1000}$  soit 0 gr. 0034 de  $\text{NH}_3$ .

La courbe de saturation de l'urine par la soude va nous permettre également le dosage des sels ammoniacaux de l'urine, et ce titrage suivra immédiatement le titrage de l'acidité apparente de l'urine, de sorte qu'une seule opération donnera les deux résultats.

Nous avons déjà vu, à propos de l'acidité apparente de l'urine, qu'à partir du point A (transformation de  $\text{PO}_4\text{NaH}_2$  en

$\text{PO'Na'H}$ ) la soude réagissait sur les sels ammoniacaux et que la conductibilité décroissait. Il en est ainsi tout le temps de la réaction de la soude sur les sels ammoniacaux.



A partir du point B qui correspond (nous le verrons par les titrages qui suivent) à la réaction complète de  $\text{NaOH}$  sur  $\text{AmX}$  (X représentant un radical acide) la conductibilité croît de nouveau, mais fait anormal elle croît fort peu de B en C.

A partir du point C la soude ajoutée n'occasionne plus aucune réaction dans le mélange, ce qui est attesté par la forme de la courbe qui, à partir de C, conserve toujours la même pente.

Ainsi le graphique de la figure représente la courbe de la réaction complète de la soude sur l'urine.

La première partie MA représente, nous l'avons dit, l'acidité apparente de l'urine.

La deuxième AB correspond à l'ammoniaque.

Quant à la troisième partie BC il nous a été impossible de lui assigner une signification. Toujours est-il que cette partie de la courbe n'est pas absolument constante et nous avons rencontré des urines qui ne la présentaient pas. Il est donc probable que dans ces cas la réaction qui se produit de B en C était achevée en B.

Il est bien évident, en effet, que les réactions produites par l'addition de soude à l'urine sont très nombreuses. Nous avons

parlé déjà de la précipitation de phosphate tricalcique et de phosphate ammoniacomagnésien. Il peut également précipiter d'autres substances, et c'est même un fait remarquable, qu'au milieu de ces réactions, celle de la soude sur les sels ammoniacaux se dessine nettement.

Pour nous assurer qu'il était possible de titrer l'ammoniaque par la soude nous avons opéré sur des mélanges de sels et sur l'urine additionnée de quantités connues de chlorure d'ammonium.

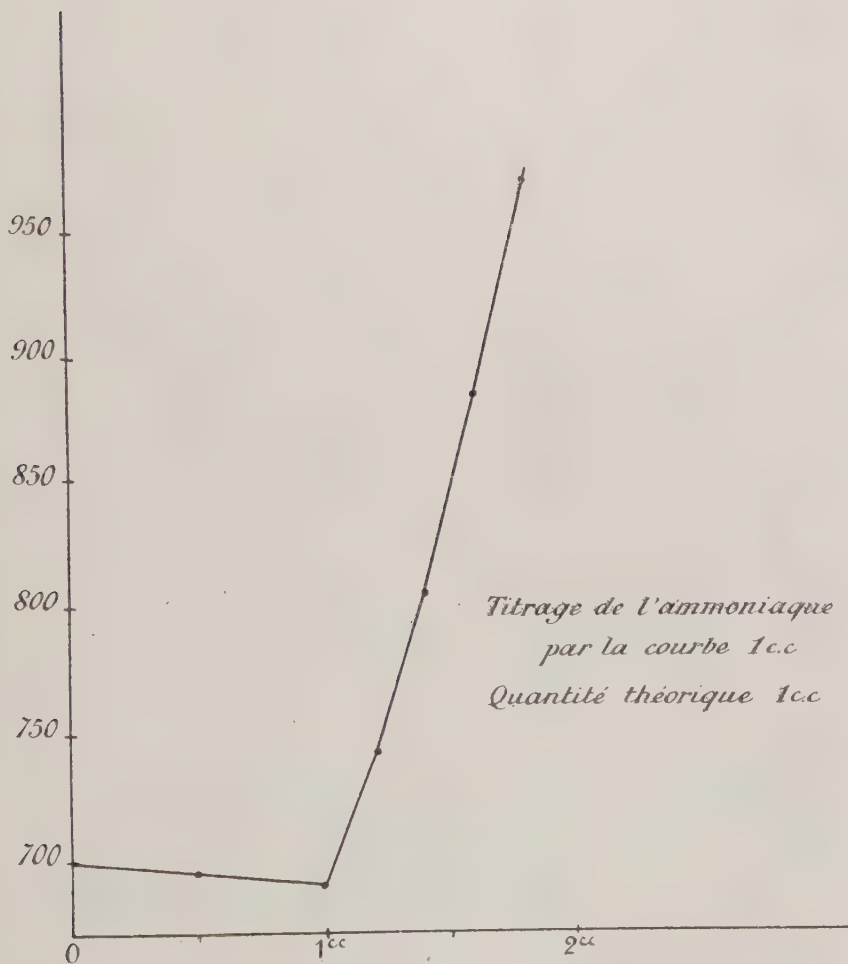
Pour simplifier les expériences nous avons préparé des solutions N/5 de chlorure d'ammonium, de chlorure de magnésium (celle-ci renfermant 1/10 de molécule gramme par litre puisque Mg est bivalent) et de phosphate disodique. Cette dernière solution contient 1/5 de molécule gramme par litre. Ce titre a été choisi de façon à ce que cette liqueur demande son volume de soude N/5 pour être transformée en phosphate trisodique. Nous verrons plus loin, à propos du dosage de l'acide phosphorique, que cette liqueur nous servira de nouveau mais que cette fois nous établirons le graphique de la transformation  $\text{PO}^+\text{NaH}^2$  en  $\text{PO}^+\text{Na}^2\text{H}$ , transformation qui exigera encore un volume de soude N/5 égal au volume de liqueur employé. C'est pour ces raisons que nous avons fait la liqueur au titre de 1/5 de molécule gramme, et non de 1/15 ainsi qu'il eut été normal étant donné la tribasicité de l'acide phosphorique.

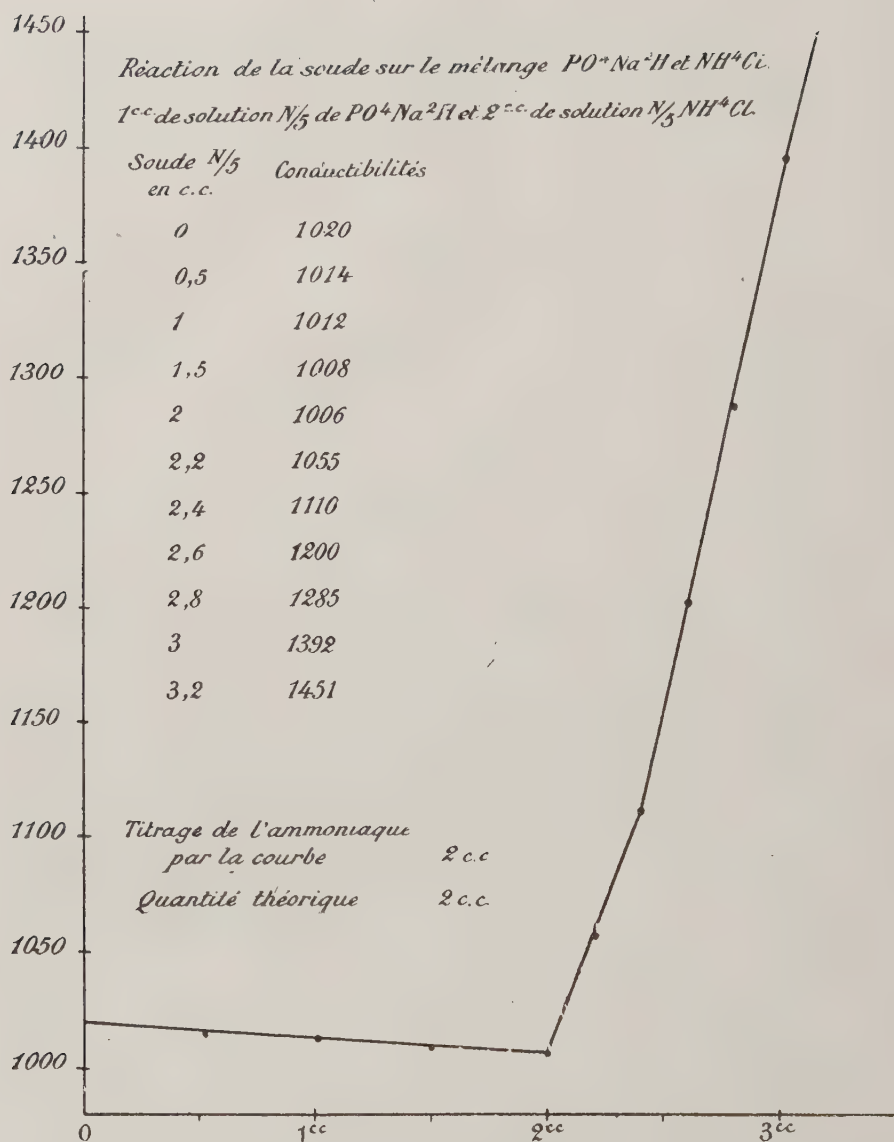
Nous avons d'abord établi les courbes obtenues par le titrage à la soude N/5 d'un mélange de phosphate disodique et de chlorure d'ammonium.

Réaction de la soude sur le mélange  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$  et  $\text{NH}^4\text{Cl}$

1 c.c. de solution N/5  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$  et 1 c.c. de solution N/5  $\text{NH}^4\text{Cl}$

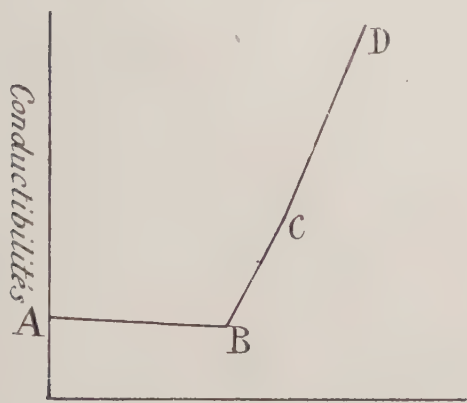
|                        |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 |
| Conductibilités .....  | 699 | 694 | 689 | 741 | 806 | 885 | 970 |





Comme on le voit ces courbes permettent un dosage précis de l'ammoniaque mise en réaction.

La partie A B de la courbe correspond exactement à 1 cc. de Na OH N/5 dans le premier cas et à 2 cc. dans le second.



Le point C de la courbe est fort peu marqué et donnerait certainement une très mauvaise détermination. Le fait que la droite B C n'a pas la même pente que la droite C D provient sans doute de la présence de  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ . En B on peut admettre la transformation de  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$  en  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{NH}^+$ .

et de B en C la transformation partielle de  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{NH}^+$  en  $\text{PO}^4\text{Na}^3$ . Quoi qu'il en soit d'ailleurs cette transformation ne saurait être mesurée avec exactitude et elle n'est pas à retenir.

Nous avons voulu simplement nous assurer que l'on pouvait titrer directement l'ammoniaque du chlorure d'ammonium par la soude N/5, et cela en présence de phosphate disodique.

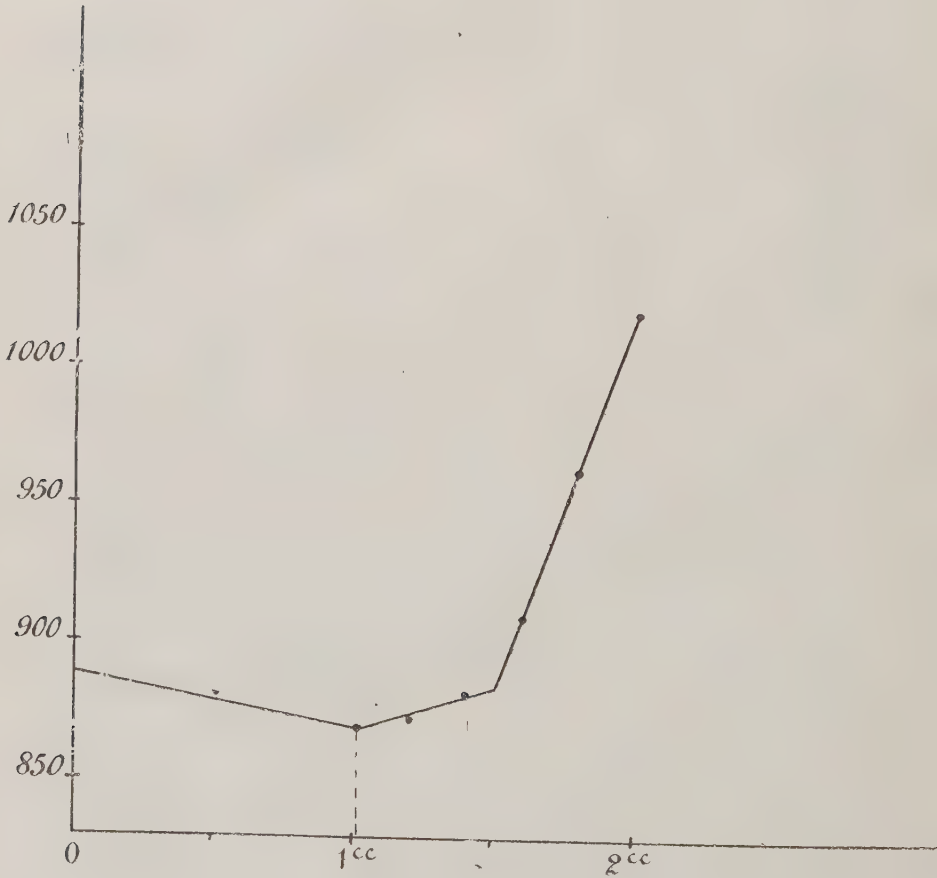
Il était intéressant ensuite d'essayer la modification que peut apporter à la courbe la présence de chlorure de magnésium et les deux dosages qui suivent ont été effectués dans ces conditions

Avec ce mélange de phosphate disodique, de chlorure d'ammonium et de chlorure de magnésium nous nous rapprochons de la composition de l'urine au point où elle est exactement neutralisée et nous allons voir que la courbe obtenue va être très voisine de celle de l'urine.

Réaction de la soude sur le mélange  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$   $\text{NH}^4\text{Cl}$   $\text{MgCl}^2$

1 c.c. sol. N/5  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ , 1 c.c. sol. N/5  $\text{NH}^4\text{Cl}$ , 1 c.c. sol. N/5  $\text{MgCl}^2$

|                        |     |     |     |     |     |     |     |      |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2    |
| Conductibilités .....  | 889 | 881 | 869 | 873 | 881 | 910 | 963 | 1020 |

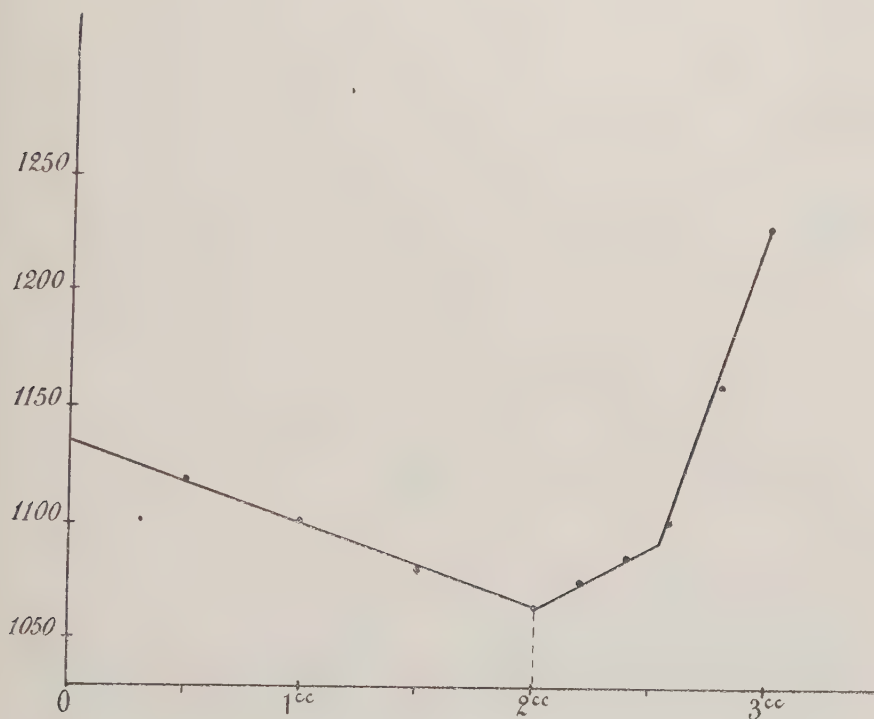


Titration de l'ammoniaque ..... 1 c.c.  
 Quantité théorique ..... 1 c.c.

Réaction de la soude sur le mélange  $\text{PO}^4\text{Na}^3\text{H}$   $\text{NH}^4\text{Cl}$   $\text{MgCl}^2$

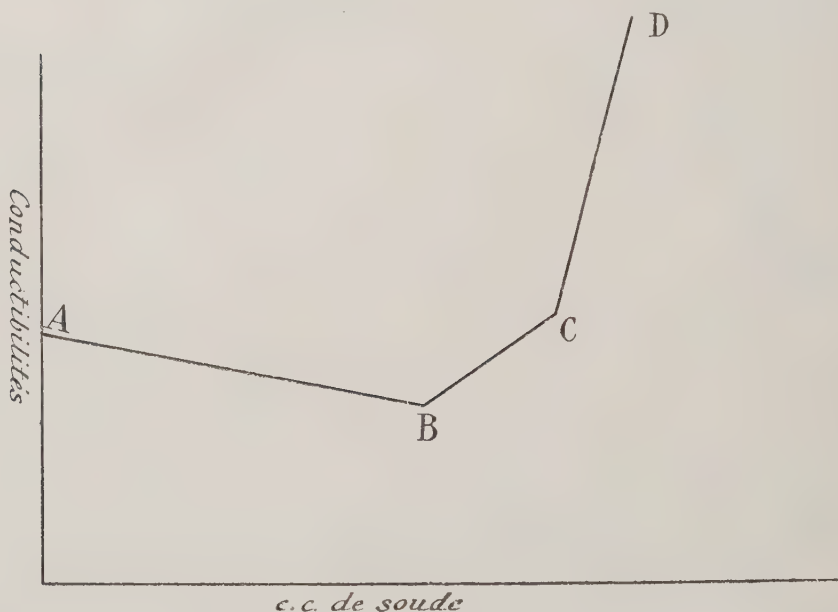
1 c.c. sol. N/5  $\text{PO}^4\text{Na}^3\text{H}$ , 2 c.c. sol. N/5  $\text{NH}^4\text{Cl}$ , 1 c.c. sol. N/5  $\text{MgCl}^2$

|                        |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0    | 0,5  | 1    | 1,5  | 2    | 2,2  | 2,4  |
| Conductibilités .....  | 1135 | 1119 | 1101 | 1079 | 1064 | 1075 | 1085 |
| Soude N/5 en c.c. .... |      |      | 2,6  | 2,8  | 3    |      |      |
| Conductibilités .....  |      |      | 1110 | 1160 | 1230 |      |      |



Titrage de l'ammoniaque par la courbe. ... 2 c.c. NaOH N/5  
 Quantité théorique..... 2 c.c.

Ici nous voyons une modification de la courbe précédente et en même temps nous nous rapprochons beaucoup, comme nous l'avons dit, de la forme de la courbe obtenue en titrant l'urine par la soude.

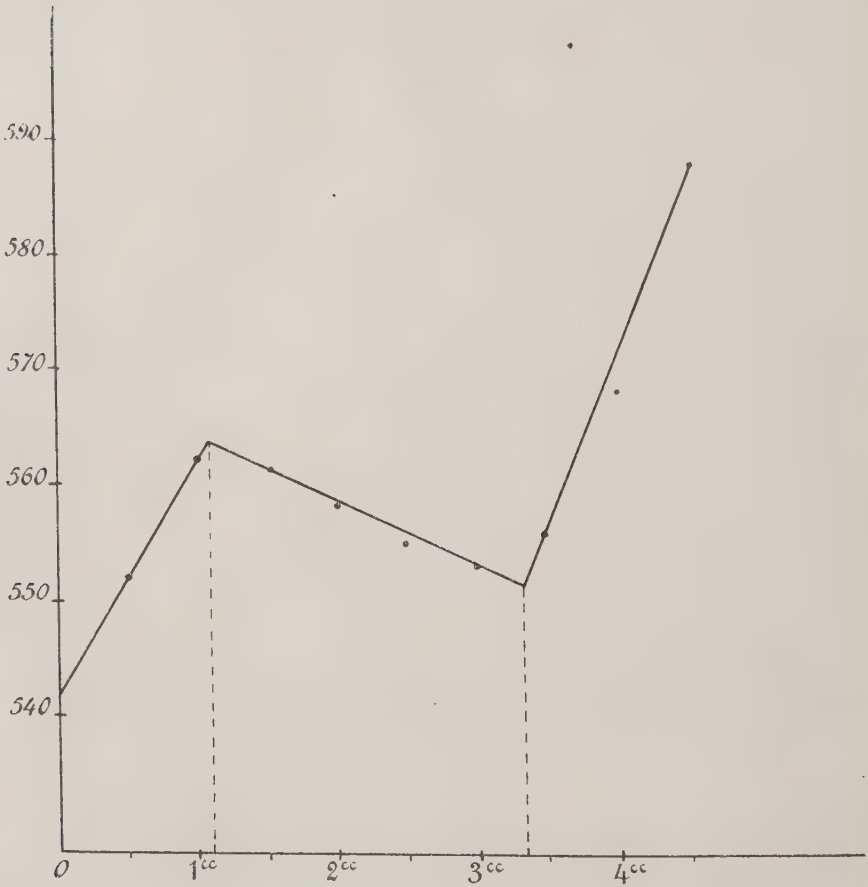


La partie A B de la courbe est restée la même et correspond toujours à l'ammoniaque, mais la partie B C n'a plus du tout la même pente que dans le cas précédent. Le point C est obtenu cette fois avec précision. Il correspond d'ailleurs très sensiblement au point C des courbes précédentes et il nous paraît devoir avoir même signification. En effet, dans d'autres dosages que nous avons effectués il ne se déplace pas sensiblement avec la quantité de  $\text{Mg Cl}^2$  mis en réaction.

D'ailleurs la partie B C ne saurait correspondre à la magnésie. De plus, nous l'avons dit, au point de vue de l'analyse d'urine cette partie de la courbe ne nous intéresse pas, car elle n'est pas constante et parfois même n'existe pas.

Les dosages suivants ont été effectués sur 10cc. d'urine, additionnés dans certains cas d'une quantité mesurée de solution N/5 de chlorure d'ammonium. Chaque fois le titrage direct de l'ammoniaque a été effectué par volumétrie avec la même soude N/5, après addition de formol.

|                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sonde N°5 en c.c.  | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 | 4   | 4,5 |
| Conductibilités... | 542 | 552 | 562 | 561 | 558 | 555 | 553 | 556 | 568 | 588 |



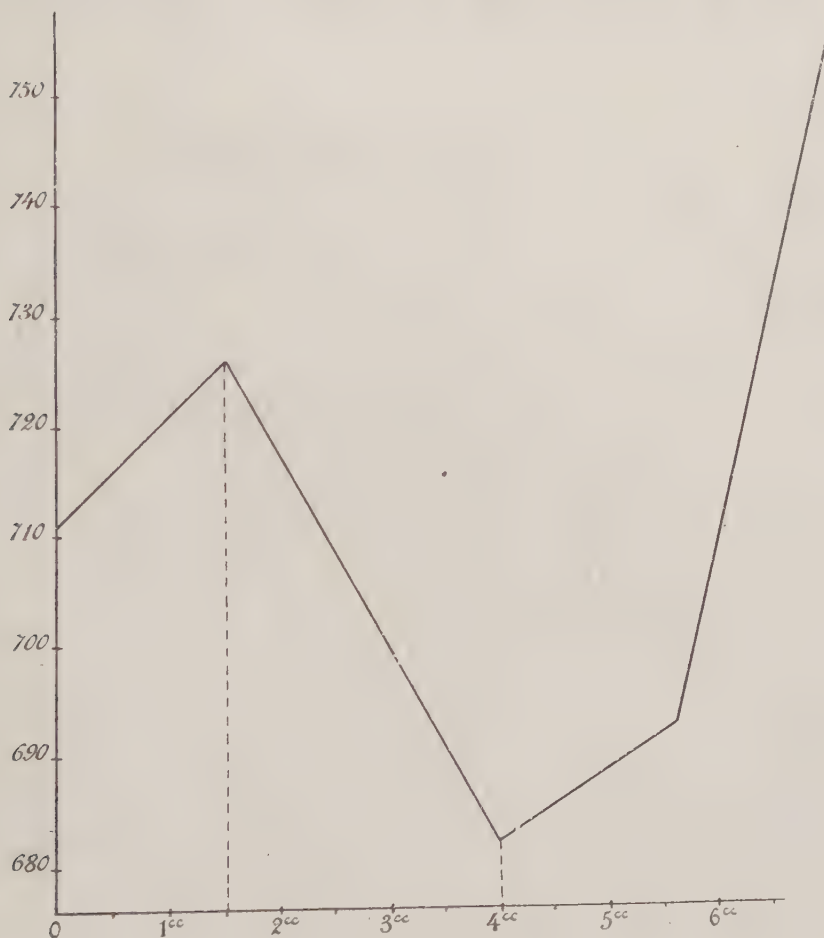
10 c.c. urine :

|                                     |   |                                       |
|-------------------------------------|---|---------------------------------------|
| Titration de l'acidité . . . . .    | { | par la courbe 1 c.c. 09 NaOH.         |
|                                     |   | direct 1 c.c. 1                       |
| Titration de l'ammoniaque . . . . . | { | par la courbe 3,37 — 1,09 = 2 c.c. 28 |
|                                     |   | direct 2 c.c. 25                      |

Acidité : 0 gr. 71 par litre

Ammoniaque : 0 gr. 77 par litre

|                        |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 3   | 3,5 |
| Conductibilités .....  | 711 | 716 | 720 | 726 | 745 | 698 | 691 |
| Soude N/5 en c.c. .... | 4   | 4,5 | 5   | 5,5 | 6   | 7   |     |
| Conductibilités .....  | 682 | 686 | 688 | 692 | 709 | 755 |     |



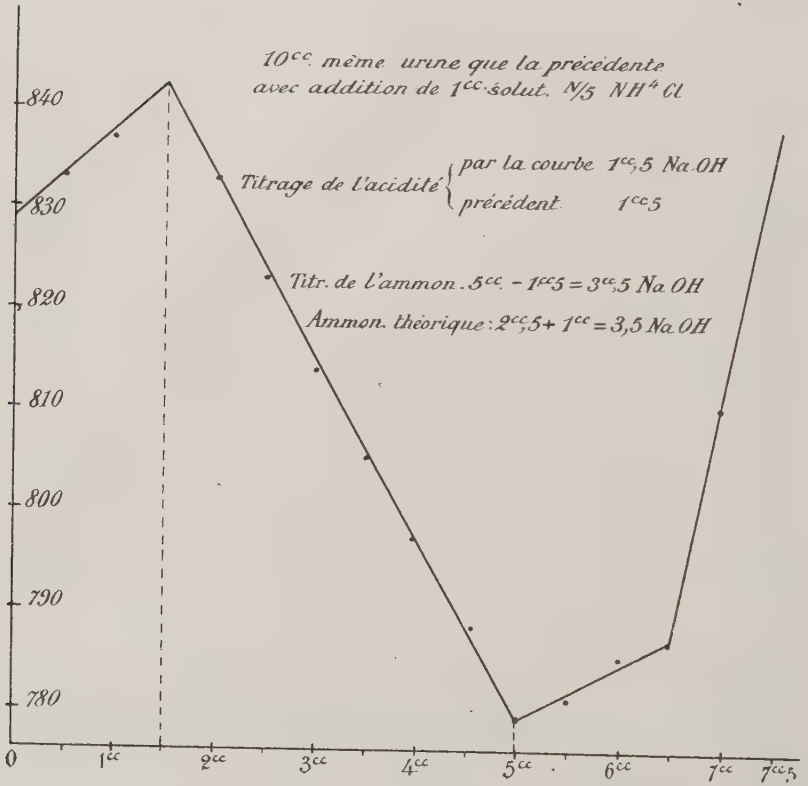
10 c.c. urine :

|                              |                                         |           |
|------------------------------|-----------------------------------------|-----------|
| Titrage de l'acidité .....   | { par la courbe .....                   | 1 c.c. 5  |
|                              | { direct. ....                          | 1 c.c. 55 |
| Titrage de l'ammoniaque..... | { par la courbe 4c.c. — 1c.c.5 = 2c.c.5 |           |
|                              | { direct. ....                          | 2 c.c. 55 |

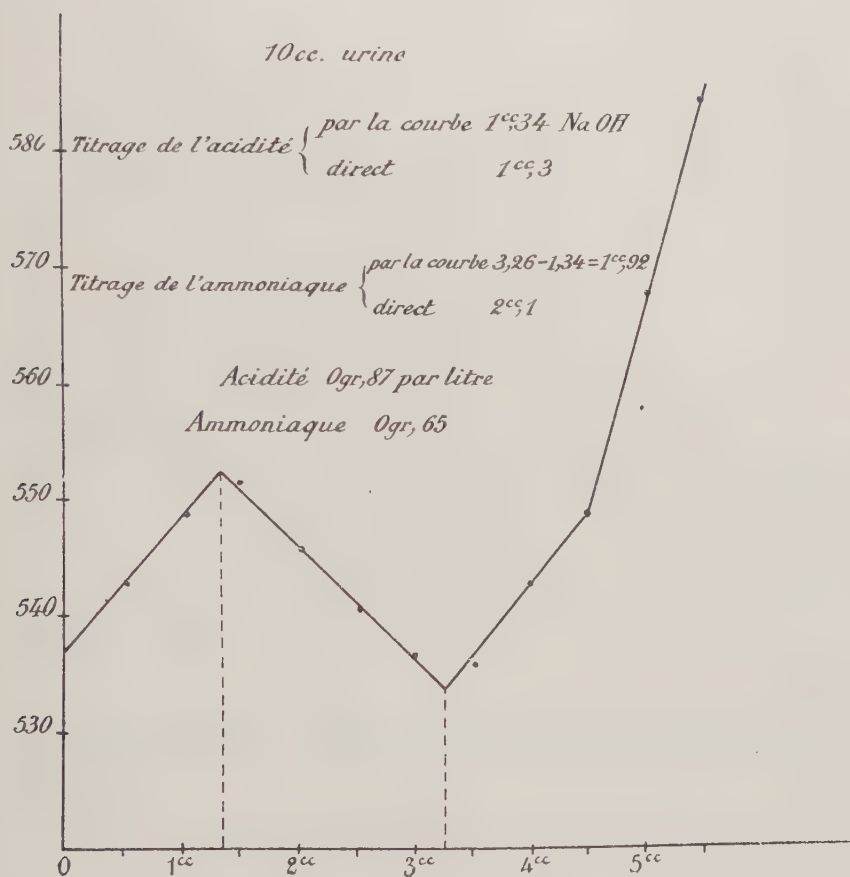
Acidité : 0 gr. 98 par litre

Ammoniaque : 0 gr. 83 par litre

|                              |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c.0 . . . . . | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 |
| Conductibilités . . . . .    | 829 | 833 | 837 | 842 | 833 | 823 | 814 | 805 |
| Soude N/5 en c.c. . . . .    | 4   | 1,5 | 5   | 5,5 | 6   | 6,5 | 7   | 7,5 |
| Conductibilités . . . . .    | 797 | 788 | 779 | 781 | 785 | 787 | 810 | 834 |

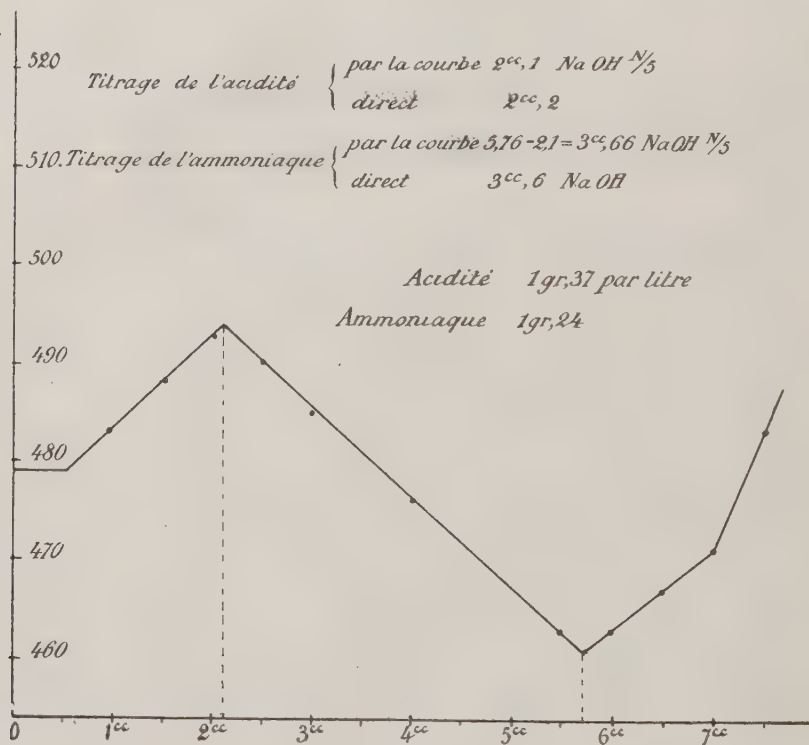


|                           |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c. . . . .   | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 |
| Conductibilités . . . . . | 537 | 543 | 549 | 552 | 546 | 541 |
| Soude N/5 en c.c. . . . . | 3   | 3,5 | 4   | 4,5 | 5   | 5,5 |
| Conductibilités . . . . . | 537 | 536 | 543 | 549 | 568 | 585 |



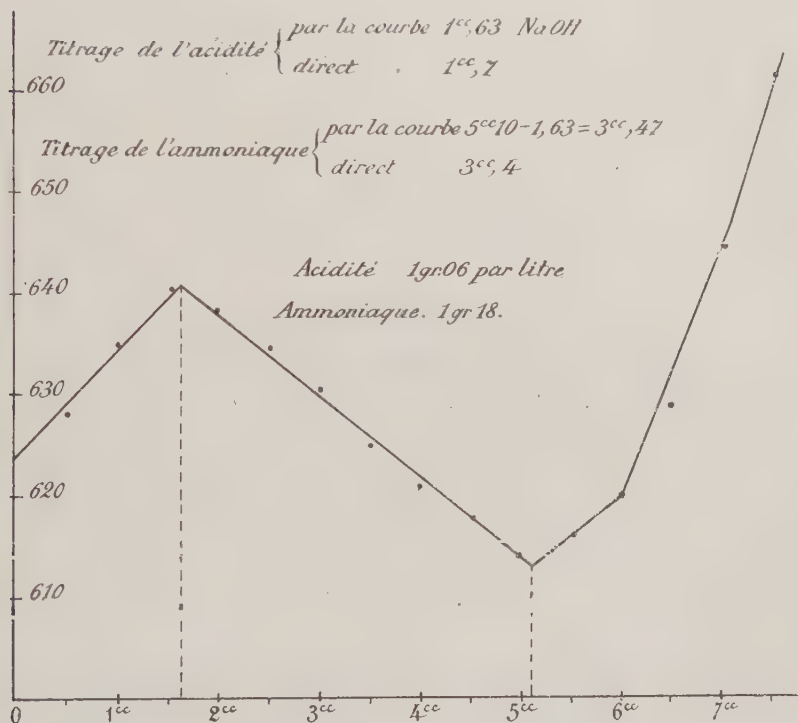
|                           |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. ....    | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités . . . . . | 479 | 479 | 483 | 488 | 493 | 490 | 485 |
| Soude N/5 en c.c. ....    | 4   | 5   | 5,5 | 6   | 6,5 | 7   | 7,5 |
| Conductibilités . . . . . | 476 | 474 | 463 | 463 | 467 | 474 | 483 |

10 c.c. urine

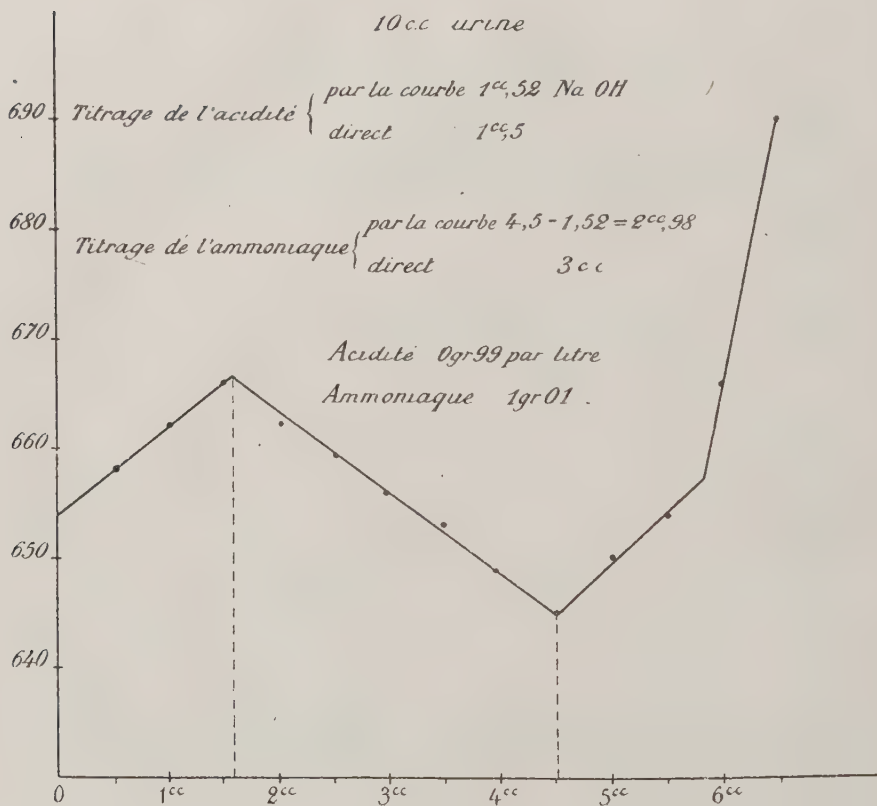


|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 |
| Conductibilités .....  | 624 | 628 | 635 | 641 | 639 | 635 | 631 | 625 |
| Soude N/5 en c.c. .... | 4   | 4,5 | 5   | 5,5 | 6   | 6,5 | 7   | 7,5 |
| Conductibilités .....  | 621 | 618 | 614 | 616 | 620 | 629 | 645 | 662 |

10 c.c. urine



|                           |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. . . .   | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités . . . . . | 654 | 658 | 662 | 666 | 662 | 659 | 656 |
| Soude N/5 en c.c. . . .   | 3,5 | 4   | 4,5 | 5   | 5,5 | 6   | 6,5 |
| Conductibilités . . . . . | 653 | 649 | 645 | 650 | 654 | 666 | 690 |



Nous pouvons donc avoir en une seule courbe et d'une façon précise les deux résultats : acidité apparente de l'urine et sels ammoniacaux.

Les courbes précédentes montrent la concordance entre le dosage direct et le dosage par les courbes de saturation.

Nous avons essayé aussi d'employer une solution de baryte au titrage de l'ammoniaque. Il serait possible de le faire en effet, mais nous n'avons pas obtenu d'aussi bons résultats qu'avec la soude et il n'y a pas lieu de faire le dosage de cette façon.

## Dosage des phosphates

Le dosage de l'acide phosphorique contenu dans l'urine est fort difficile à réaliser par la méthode physicochimique. Pourtant les réactions dans lesquelles on peut entraîner l'acide phosphorique ne manquent pas, mais il est difficile d'en trouver une qui soit applicable dans le mélange de sels si complexe que contient l'urine.

MM. DUTOIT et DUBOIX, dans l'analyse des vins, ont adopté la réaction d'un sel d'urane sur les phosphates. C'est d'ailleurs cette réaction qui est couramment employée dans le dosage des phosphates urinaires. Toutefois la précipitation des phosphates par l'acétate d'urane ne se fait que très mal à froid. Or, comme en volumétrie physicochimique nous ne pouvons espérer opérer à l'ébullition, il est indispensable de laisser la précipitation s'opérer pendant un temps très long. MM. DUTOIT et DUBOIX indiquent comme temps une demi-heure entre chaque addition de réactif. De plus pour obtenir une précipitation complète ils ajoutent au vin un égal volume d'alcool.

Nous ne pouvons pas employer cette réaction dans le dosage des phosphates urinaires. En effet, outre la grande incommodité de l'extrême lenteur du dosage, on ne peut opérer en milieu alcoolique sans précipiter une partie de l'acide phosphorique, qui se trouve dans l'urine en quantité bien plus con-

sidérable que dans le vin, et qui se trouve en présence de chaux et de magnésie.

Il nous a donc été impossible de nous servir de l'acétate d'urane.

Nous avons cherché alors à doser l'acide phosphorique en le précipitant à l'état de phosphate insoluble; mais là encore le problème est trop compliqué pour qu'une solution pratique puisse être trouvée. En effet les phosphates insolubles ne le sont qu'en milieu alcalin et l'on aurait ainsi pu utiliser les phosphates de baryte ou d'argent. Mais en rendant l'urine alcaline une partie de l'acide phosphorique va précipiter spontanément à l'état de phosphate tricalcique surtout.

Nous avons alors pensé à précipiter l'urine par un excès de baryte et à opérer sur ce précipité en dissolvant le phosphate de baryte par un léger excès de HCl. Ensuite on aurait pu précipiter à nouveau l'acide phosphorique dans la liqueur obtenue. Nous avons dû renoncer à cette manière d'opérer qui, en outre de sa grande complication, présentait l'inconvénient d'entraîner dans la précipitation par la baryte bien d'autres sels que les phosphates. Les sulfates ne peuvent gêner puisque le sulfate de baryte ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique; mais il n'en est plus de même des urates par exemple.

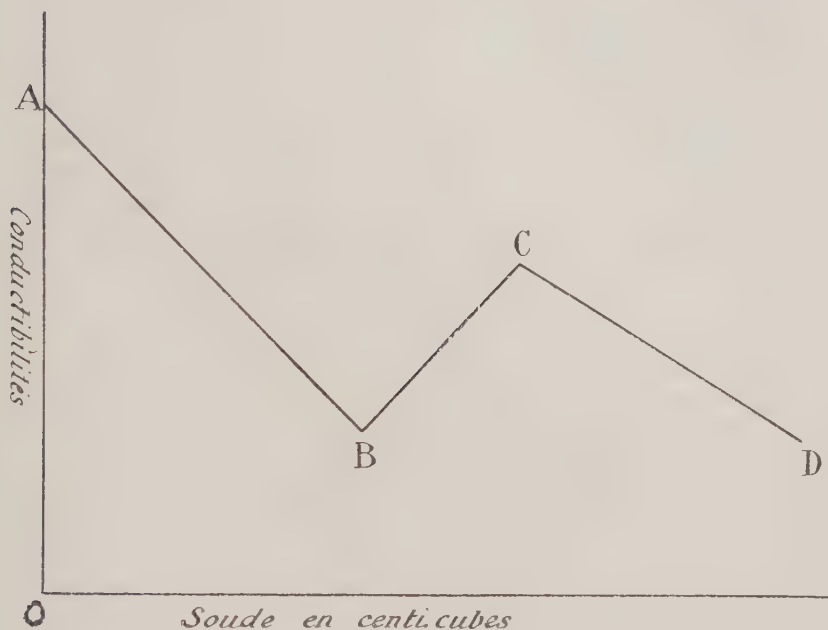
C'est alors qu'il nous est venu à l'idée d'employer pour le dosage de l'acide phosphorique un procédé beaucoup plus simple en construisant le graphique de la réaction de la soude sur le phosphate monosodique.

En effet, quand nous avons titré l'acidité apparente de l'urine par la soude nous avons vu que la première partie de la courbe (droite ascendante) correspondait à la transformation  $\text{PO}^+\text{NaH}^2$  en  $\text{PO}^+\text{Na}^2\text{H}$  et qu'il y avait un point singulier au moment de la transformation complète en  $\text{PO}^+\text{Na}^3\text{H}$ .

Mais bien entendu l'abscisse de ce point singulier ne correspond pas à la quantité de soude nécessaire pour saturer une valence de tout l'acide phosphorique contenu dans l'urine.

En effet l'acidité urinaire est due, avons-nous dit, à la présence de phosphate monosodique dans l'urine, mais tout le phosphate de soude (nous supposons pour simplifier que tout

l'acide phosphorique de l'urine existe à l'état de phosphate (de soude) n'existe pas forcément à l'état de phosphate monosodique. Le fait peut se produire, mais il peut arriver que l'acide phosphorique existe dans l'urine à l'état d'un mélange de phosphate monosodique et de phosphate disodique. Si nous parvenons à transformer le phosphate disodique en monosodique,



nous aurons résolu le problème du titrage de l'acide phosphorique par les courbes de saturation.

Or, nous savons que l'acidité de la seconde valence de l'acide phosphorique n'est pas à beaucoup près aussi forte que l'acidité des acides chlorhydrique ou sulfurique. En ajoutant donc de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique à l'urine nous devons transformer  $\text{PO}'\text{Na}^2\text{H}$  en  $\text{PO}'\text{NaH}^2$ . Comme nous ajouterons un excès d'acide, nous devons le retrouver par notre courbe de saturation à la soude.

Ainsi en mélangeant du phosphate disodique, un sel d'ammonium et de l'acide chlorhydrique, puis en titrant ce mélange

à la soude nous devons obtenir une courbe du type de la figure.

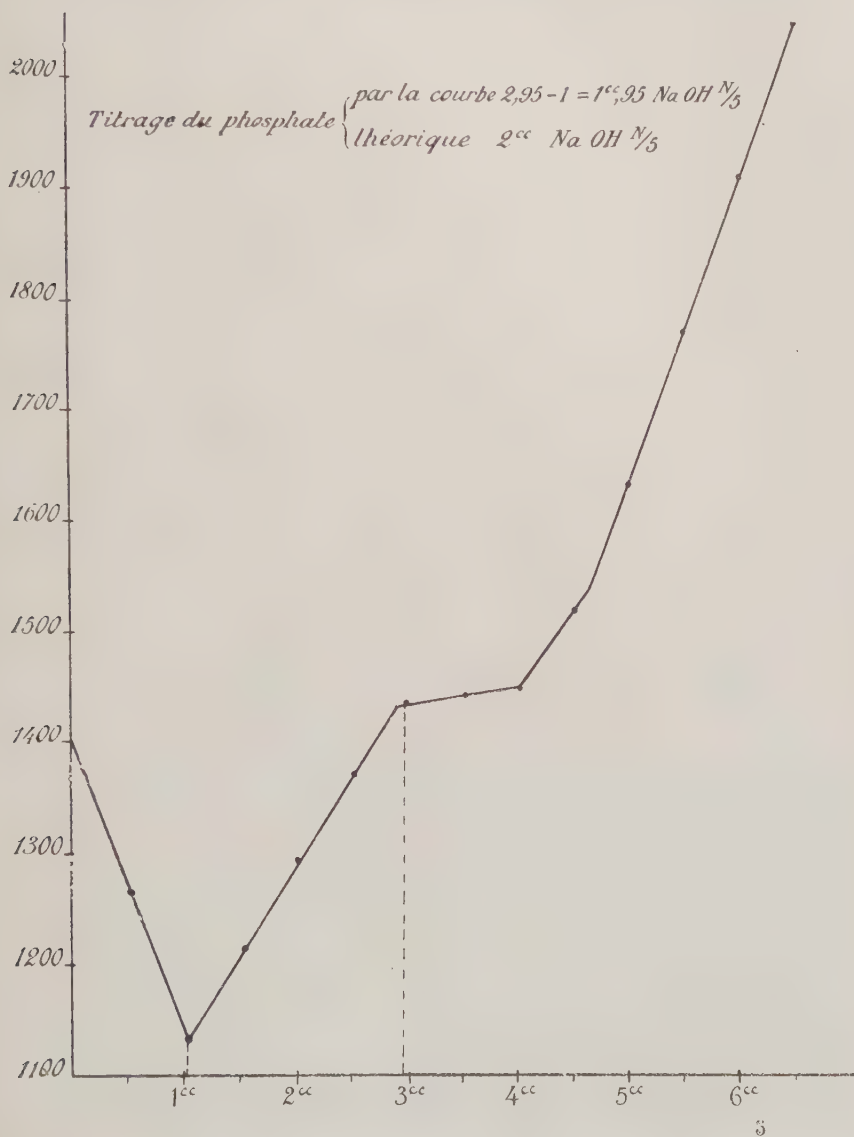
De A en B l'excès d'acide chlorhydrique est neutralisé. De B en C le phosphate monosodique se transforme en phosphate disodique, de C en D la soude réagit sur le sel ammoniacal comme nous l'avons déjà vu.

Nous n'avons pas à envisager la question de savoir si l'acide chlorhydrique peut agir sur le phosphate monosodique pour donner de l'acide phosphorique. En effet la courbe ne peut pas nous renseigner sur cette réaction car la première valence de l'acide phosphorique donnerait par la soude la même courbe de neutralisation que la quantité correspondante d'acide chlorhydrique.

Voici deux expériences prouvant qu'il est bien possible de titrer l'acide phosphorique de la façon que nous venons d'indiquer.

Réaction de la soude sur le mélange  $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}$   $\text{NH}^4\text{Cl}$   $\text{SO}^2\text{H}^2$   
 2 c.c. solution N/5 de  $\text{PO}^3\text{Na}^2\text{H}$ , 1 c.c. solution N/5 de  $\text{NH}^4\text{Cl}$   
 3 c.c. solution N/5 de  $\text{SO}^2\text{H}^2$  (Titrage par la soude N/5)

|                        |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0    | 0,5  | 1    | 1,5  | 2    | 2,5  | 3    |
| Conductibilités .....  | 1400 | 1265 | 1135 | 1215 | 1294 | 1370 | 1436 |
| Soude N/5 en c.c. .... | 3,5  | 4    | 4,5  | 5    | 5,5  | 6    | 6,5  |
| Conductibilités .....  | 1439 | 1451 | 1519 | 1632 | 1770 | 1911 | 2059 |

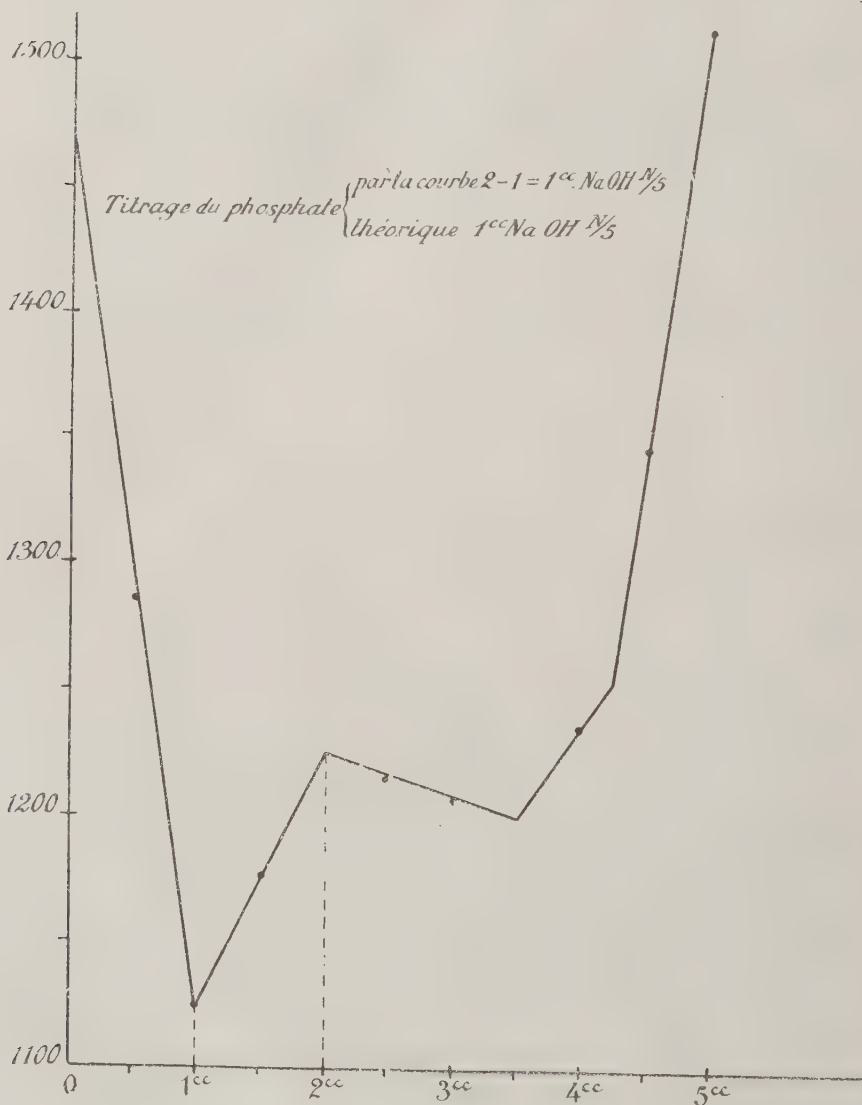


Réaction de la soude sur le mélange  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$   $\text{NH}^4\text{Cl}$   $\text{MgCl}^2$   $\text{SO}^4\text{H}^2$

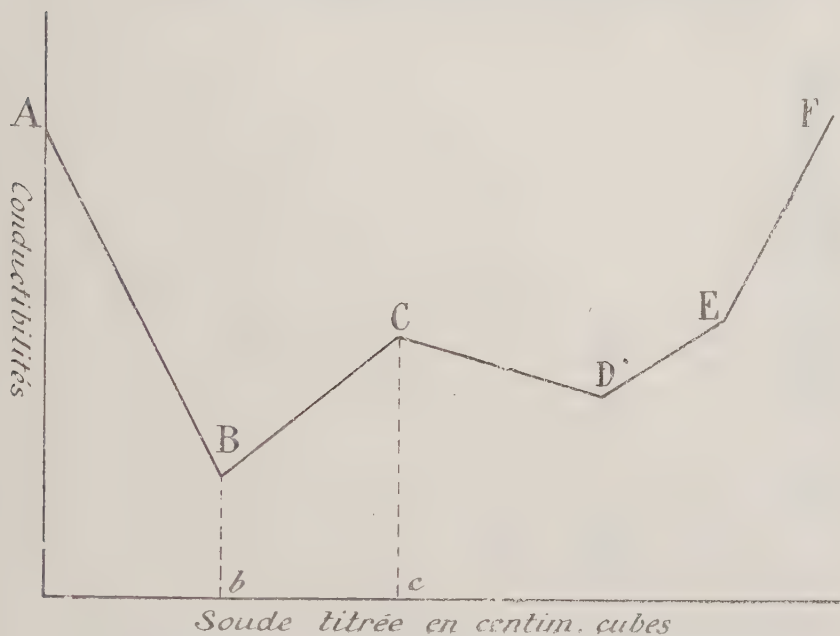
1 c.c. solution N/5 de  $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}$ , 1 c.c. 5 solution N/5 de  $\text{NH}^4\text{Cl}$

2 c.c. solution N/5 de  $\text{MgCl}^2$ , 2 c.c. solution N/5 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$

|                        |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0    | 0,5  | 1    | 1,5  | 2    | 2,5  |
| Conductibilités .....  | 1460 | 1285 | 1125 | 1174 | 1225 | 1215 |
| Soude N/5 en c.c. .... | 3    | 3,5  | 4    | 4,5  | 5    |      |
| Conductibilités .....  | 1205 | 1200 | 1235 | 1345 | 1510 |      |



Ainsi dans ces dosages la partie B C de la courbe correspond bien à l'acide phosphorique qui entre en réaction. Nous voyons apparaître dans la 2<sup>e</sup> courbe la partie D E qui est due, comme nous l'avons déjà dit, à la présence de la magnésie.

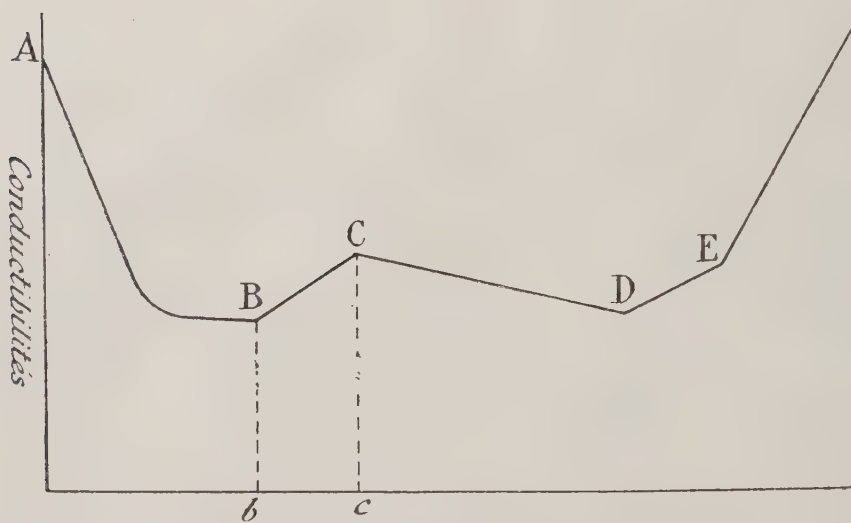


Puisqu'il est possible de doser de cette façon l'acide phosphorique dans un mélange de sels, rien ne doit s'opposer à appliquer la même méthode à l'urine.

Il va donc suffire d'aciduler directement l'urine dans la cuve électrolytique et de procéder à un titrage à la soude. La projection de la partie B C de la courbe mesurera la quantité de soude N/5 nécessaire à la transformation de tout le phosphate monosodique en phosphate disodique. 1 cc. de soude N/5 correspondra dans ce cas à 1 cc. de solution de phosphate à 1/5 de molécule gramme par litre ou de  $P^2O^5$  à 1/10 de molécule gramme. Or  $P^2O^5 = 142$  ; donc 1 cc. de soude N/5 correspond à 0 gr. 0142 de  $P^2O^5$ .

Nous n'aurons donc qu'à multiplier l'abscisse b c par 0,0142 pour avoir le poids de  $P^2O^5$  contenu dans le liquide titré.

A la vérité l'urine ne se comporte pas exactement comme les solutions simples dont nous venons d'étudier le dosage et la courbe de saturation à la soude d'une urine contenant un excès d'acide fort à la forme représentée par la figure.



Le point B ne se trouve plus comme tout à l'heure à la rencontre d'une droite descendante et d'une droite ascendante, mais bien d'une droite horizontale et d'une droite ascendante. Il est donc bien évident à la forme de la courbe qu'après la neutralisation de l'excès d'acide fort ajouté à l'urine il se produit d'autres réactions avant la transformation du phosphate monosodique en phosphate disodique.

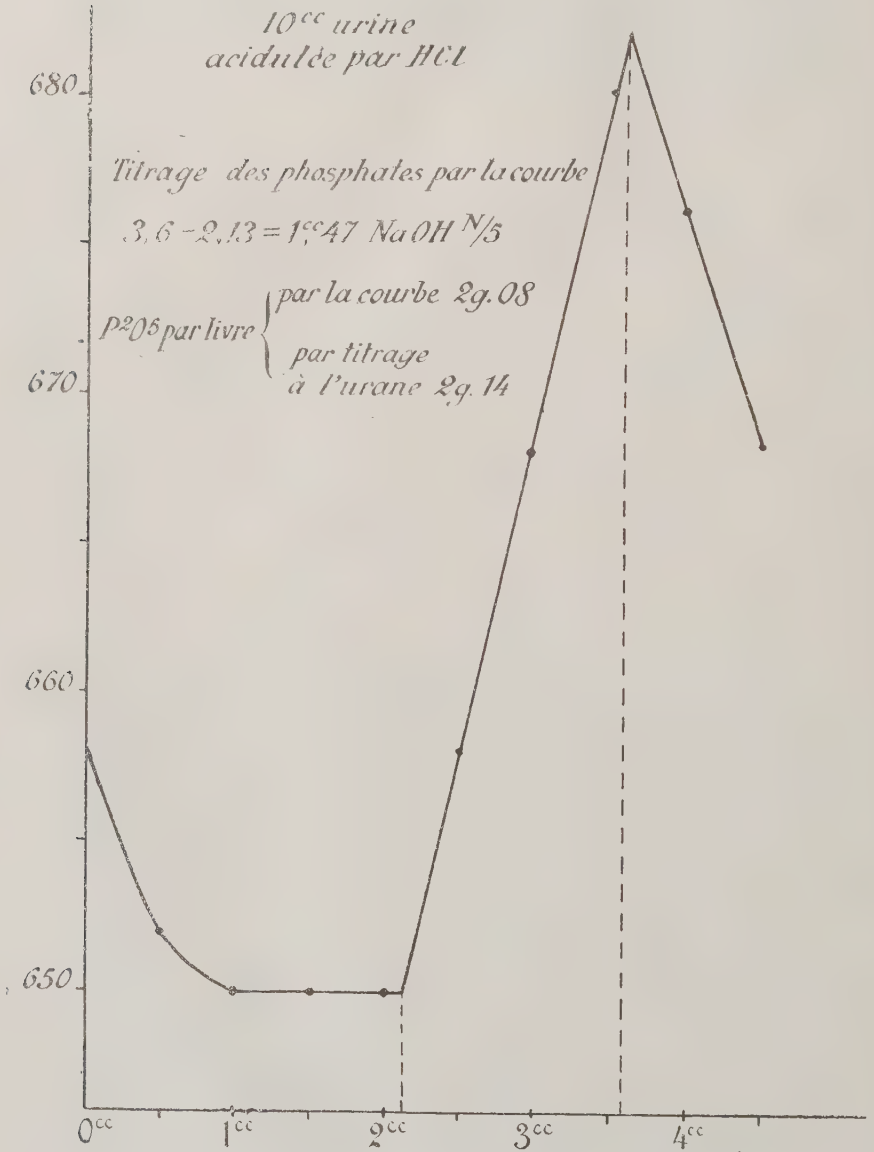
Quoiqu'il en soit le point C correspond toujours à la neutralisation de l'urine (avec la phtaléine comme indicateur).

Comme à partir du point B nous retrouvons exactement la forme de la courbe de neutralisation de l'urine par la soude, et comme d'autre part cette forme correspond à celle obtenue dans le cas de nos mélanges de sels précédents il est très vraisemblable d'admettre que dans l'urine acidulée, comme dans l'urine seule, et comme dans le phosphate disodique acidulé,

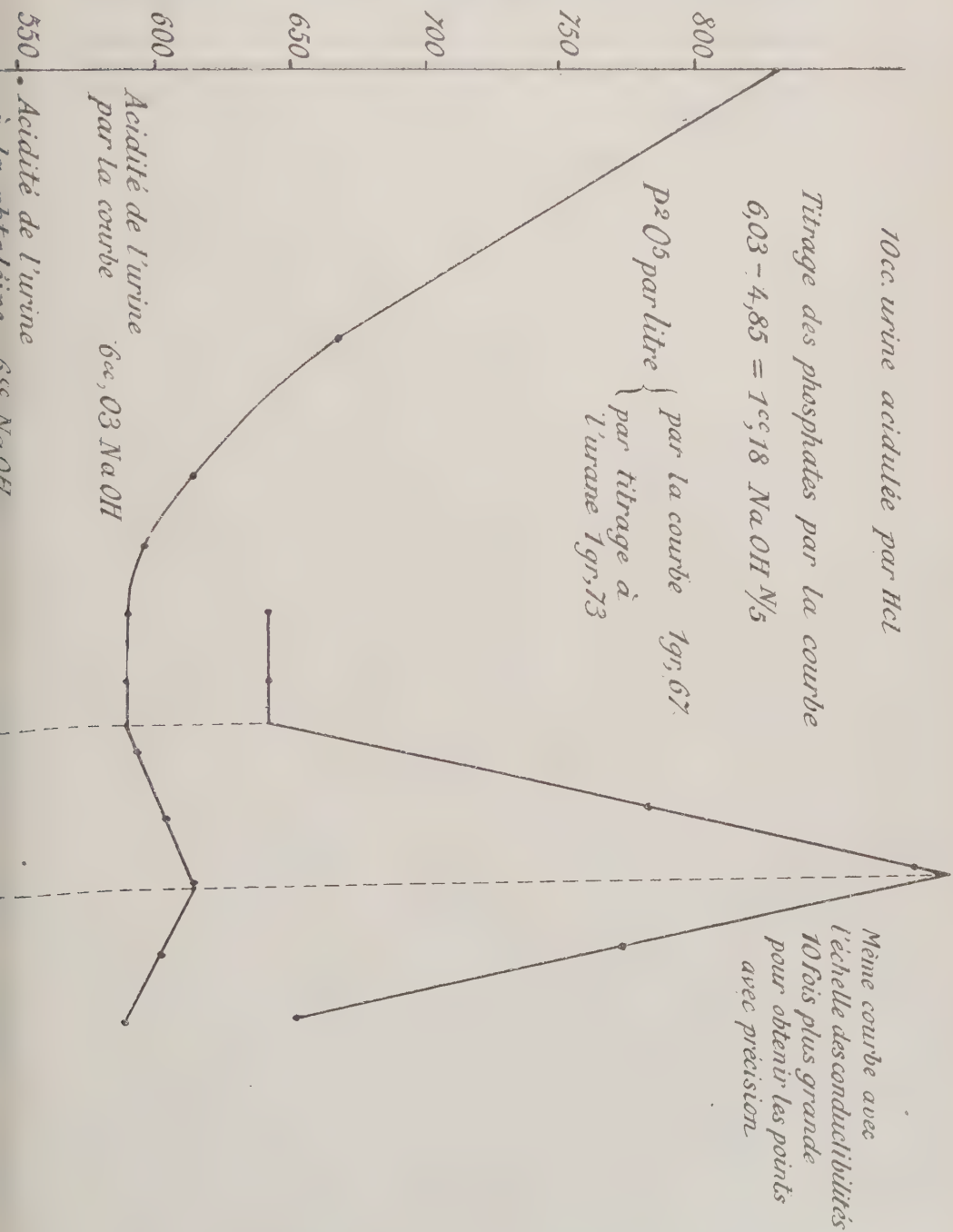
la partie B C correspond à la transformation :  $\text{PO}^{\text{I}}\text{NaH}^{\text{I}}$  en  $\text{PO}^{\text{I}}\text{Na}^{\text{II}}\text{H}$ .

Nous n'avons pu malheureusement effectuer de nombreuses expériences à ce sujet. Voici deux dosages de phosphates faits par le procédé que nous indiquons et contrôlés par titrage volumétrique à l'urane.

|                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sonde N/5 en c.c.  | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 | 4   | 4,5 |
| Conductibilités... | 658 | 652 | 650 | 650 | 650 | 658 | 668 | 680 | 676 | 668 |



|                    |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c.  | 0   | 2   | 3   | 3,5 | 4   | 4,5 | 5   | 5,5 | 6   | 6,5 | 7   |
| Conductibilités... | 833 | 666 | 613 | 595 | 588 | 588 | 591 | 602 | 642 | 601 | 589 |

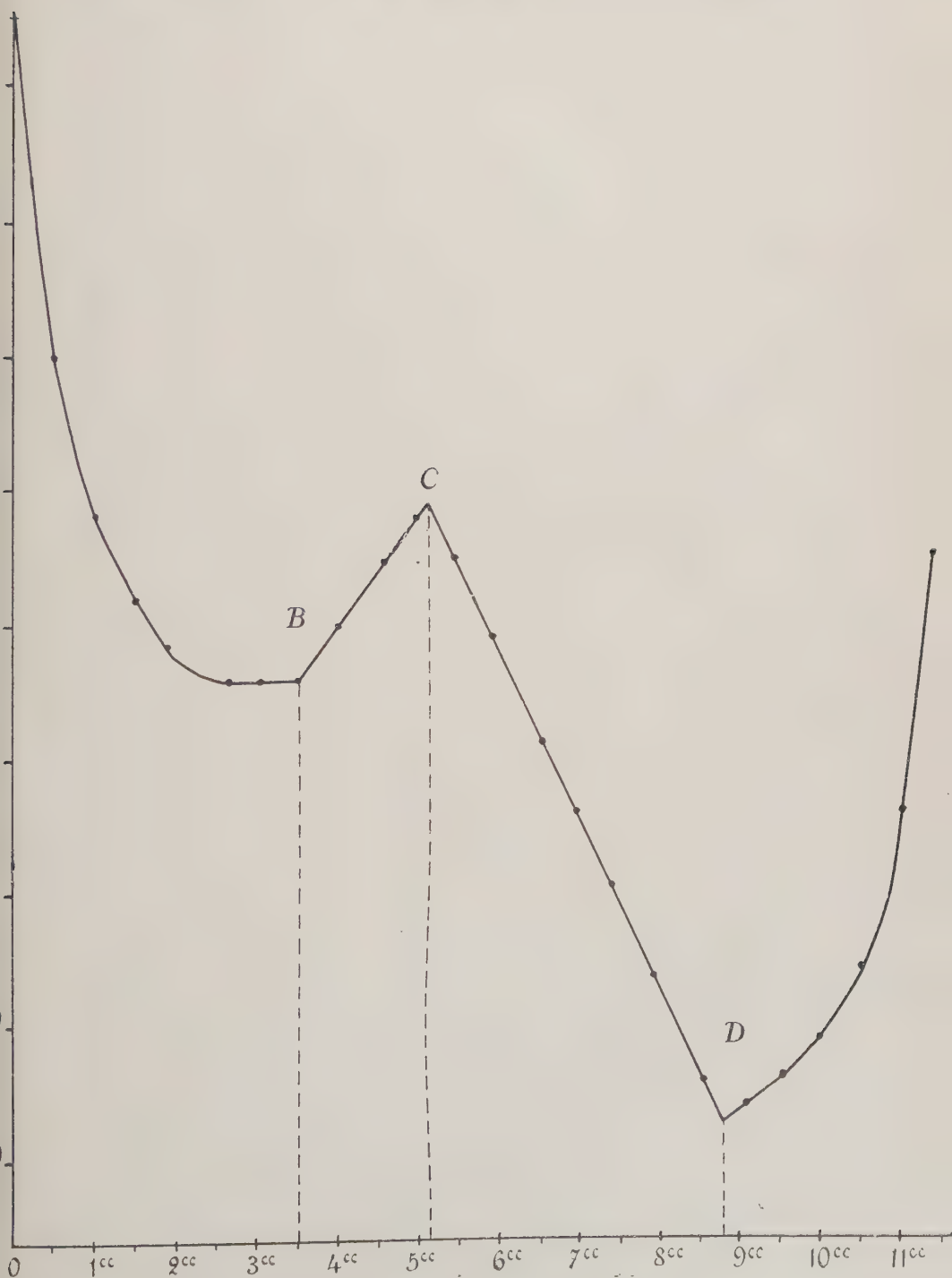


Il est d'ailleurs possible d'obtenir en une seule courbe tous les dosages que nous avons étudiés jusqu'ici. En effet nous l'avons dit le point C de la courbe correspond toujours à la neutralisation de l'urine: Au lieu d'ajouter un excès quelconque d'acide chlorhydrique ou sulfurique nous en ajouterons une quantité mesurée, par exemple quelques centimètres cubes de solution N/5.

Voici une courbe obtenue de cette façon.

Titration par la soude N/5 de 10 c.c. d'urine acidulée  
par 3 c.c. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  N/5

|                        |     |     |     |     |     |      |     |      |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5  | 3   | 3,5  |
| Conductibilités .....  | 775 | 750 | 738 | 732 | 729 | 726  | 726 | 726  |
| Soude N/5 en c.c. .... | 4   | 4,5 | 5   | 5,5 | 6   | 6,5  | 7   | 7,5  |
| Conductibilités .....  | 730 | 735 | 738 | 735 | 729 | 724  | 716 | 714  |
| Soude N/5 en c.c. .... | 8   | 8,5 | 9   | 9,5 | 10  | 10,5 | 11  | 11,5 |
| Conductibilités .....  | 704 | 696 | 694 | 696 | 699 | 704  | 716 | 735  |



Le point C correspond à 5 cc., 14 de soude N/5. Il nous permet de calculer très facilement l'acidité apparente de l'urine. En effet cette acidité correspond à  $5,14 - 3 = 2$  cc. 14 de soude N/5 puisque nous avons ajouté à l'urine 3 cc. d'acide sulfurique N/5. L'acidité de l'urine est donc :

$$2,14 \times 0,653 = 1 \text{ gr. } 40 \text{ de } \text{PO}^4\text{H}^3 \text{ par litre.}$$

Les sels ammoniacaux correspondent à C D soit :

$$8,76 - 5,14 = 3 \text{ cc. } 62 \text{ de soude N/5 et l'urine contient :}$$

$$3,62 \times 0,34 = 1 \text{ gr. } 23 \text{ de } \text{NH}^3 \text{ par litre.}$$

Enfin les phosphates correspondent à BC soit :

$$5,14 - 3,50 = 1 \text{ cc. } 64 \text{ de soude N/5 et l'urine contient :}$$

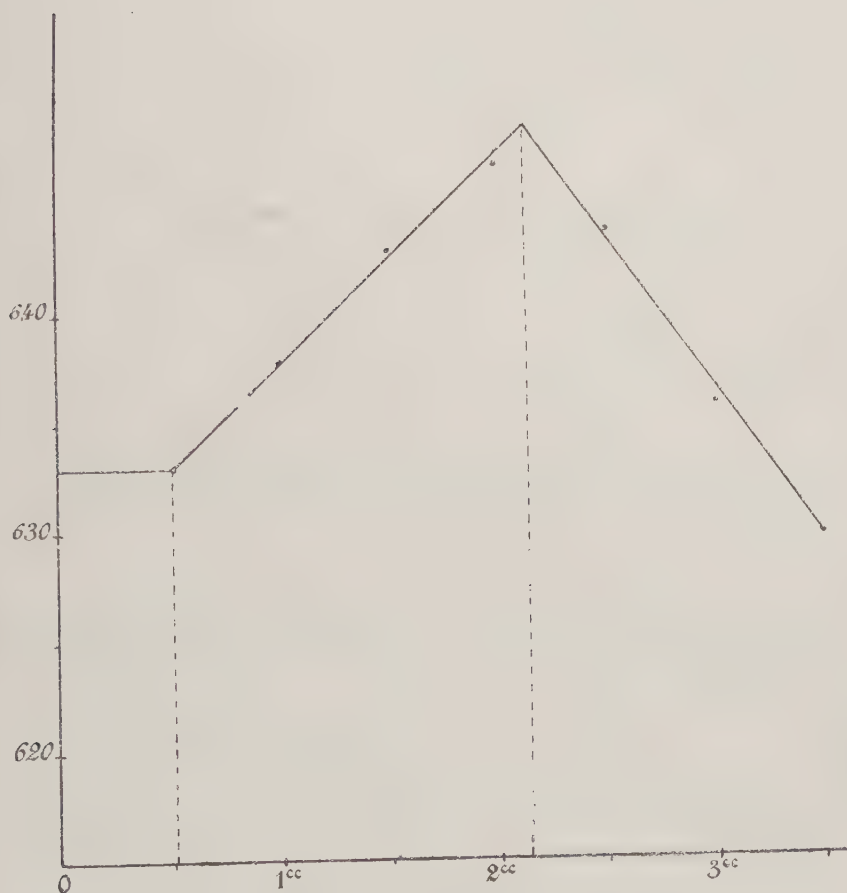
$$1,64 \times 1,42 = 2 \text{ gr. } 33 \text{ de } \text{P}^3\text{O}^5 \text{ par litre.}$$

Le dosage direct nous a donné :

|                             |                                               |
|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| Acidité apparente . . . . . | 2 cc. 2 NaOH N/5                              |
| Ammoniaque . . . . .        | 3 cc. 55 NaOH N/5                             |
| Phosphates. . . . .         | 2 gr. 25 de $\text{P}^3\text{O}^5$ par litre. |

De plus voici la courbe obtenue en neutralisant 10 cc. de la même urine (mais non acidifiée) par la soude N/5.

|                           |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. . . . . | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 |
| Conductibilités . . . . . | 633 | 633 | 638 | 643 | 647 | 644 | 636 | 630 |



Cette courbe montre que dans le cas particulier de l'urine titrée, très acide, il était inutile d'ajouter de l'acide sulfurique.

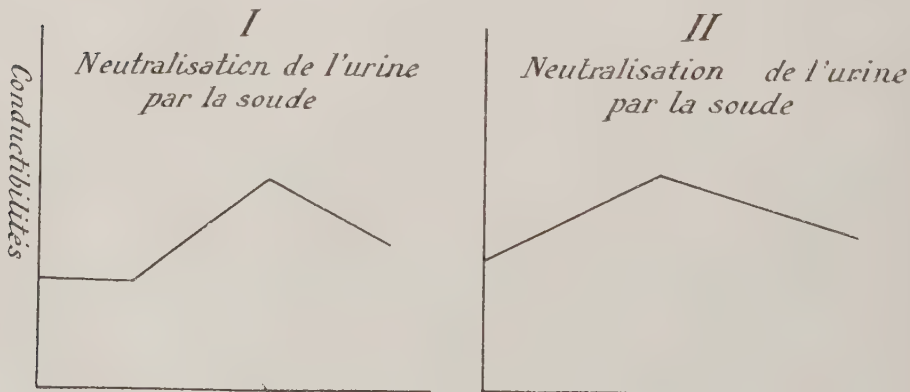
En effet la première partie de cette courbe est une droite horizontale, ce qui montre que dans cette urine tout l'acide phosphorique existait à l'état de phosphate monosodique.

Dans la pratique il faudra toujours ajouter un excès connu d'acide titré, de la sorte une seule opération donnera les trois résultats : acidité apparente, ammoniacque, phosphates.

### Dosage de l'acidité totale de l'urine.

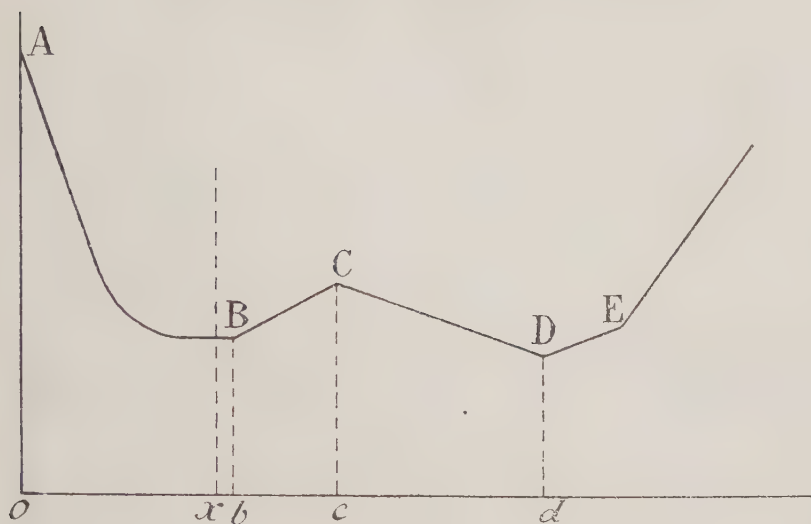
On entend par acidité totale de l'urine l'acidité titrée jusqu'à la transformation intégrale du phosphate disodique en phosphate trisodique.

Dans l'acidité apparente on ne comptait, nous l'avons vu, que les acides libres s'il en existe et le phosphate monosodique. Nous avons vu d'ailleurs que la courbe de saturation par la soude nous renseignait sur l'existence ou sur la non existence de ces acides.



Le schéma I appartient à une urine contenant des acides libres, et par conséquent ayant tout son acide phosphorique à l'état de phosphate monosodique. Le schéma II correspond à une urine ne contenant pas d'acides libres.

Réaction de la soude sur l'urine acidifiée.



Cette indication est donnée d'ailleurs de la même façon par la courbe de l'urine acidifiée par l'acide sulfurique. Il suffit de porter une abscisse  $Ox$  égale à la quantité d'acide sulfurique titré ajoutée. Si  $x$  précède  $b$ , c'est que l'urine contient des acides libres, si  $x$  suit  $b$  c'est qu'elle n'en contient pas.

De toutes façons l'abscisse  $xc$  mesure l'acidité apparente de l'urine et dans le cas où nous opérons avec de la soude  $N/5$  sur 10 cc. d'urine cette acidité apparente est de  $xc \times 0,6533$  en acide phosphorique par litre.

Si nous voulons obtenir l'acidité totale (acidité absolue de Jégou), il nous suffit d'y ajouter l'acidité qui correspond au phosphate disodique.

Or, pour transformer le phosphate disodique en phosphate trisodique il faut exactement la même quantité de soude que pour transformer le phosphate monosodique en disodique. Nous avons vu que cette quantité de soude était  $bc$ . Par conséquent, il nous suffira d'ajouter  $bc \times 0,6533$  à l'acidité apparente.

Ainsi de toutes façons, que le point  $x$  soit entre  $b$  et  $c$ , ou

qu'il soit en avant de b, l'acidité totale de l'urine sera :

$$(x\ c + b\ c)\ 0,6533)$$

En résumé la seule courbe de neutralisation de l'urine acidifiée nous donne les résultats suivants, étant entendu que l'on opère sur 10 cc. d'urine avec de la soude N/5 et que O x est la quantité d'acide sulfurique N/5 ajoutée aux 10 cc. d'urine :

$$x\ c \times 0,653 = \text{acidité apparente en } \text{PO}^4\text{H}^3 \text{ par litre}$$

$$(x\ c + b\ c)\ 0,653 = \text{acidité totale en } \text{PO}^4\text{H}^3 \text{ par litre}$$

$$c\ d \times 0,34 = \text{ammoniaque en } \text{NH}^3 \text{ par litre}$$

$$b\ c \times 1,42 = \text{phosphates en } \text{P}^2\text{O}^5 \text{ par litre}$$

Quant à la partie de la courbe qui précède le point B elle ne présente pas de point singulier qui puisse permettre de tenter le dosage d'un autre élément de l'urine, comme l'acide urique qui doit vraisemblablement être neutralisé à ce moment. La dernière partie de la courbe n'a pu être interprétée.

## Dosage des chlorures.

Le dosage des chlorures n'offre absolument aucune difficulté par la méthode des conductibilités. Il suffit d'employer la réaction de précipitation des chlorures par l'azotate d'argent.

Il est indispensable toutefois d'opérer en milieu légèrement acide pour éviter avec certitude une précipitation de phosphate d'argent.

On opère sur 10 cc. d'urine à laquelle on ajoute comme à l'habitude de l'eau distillée, puis une goutte d'acide acétique ou même sulfurique. On titre à l'aide de l'azotate d'argent N.

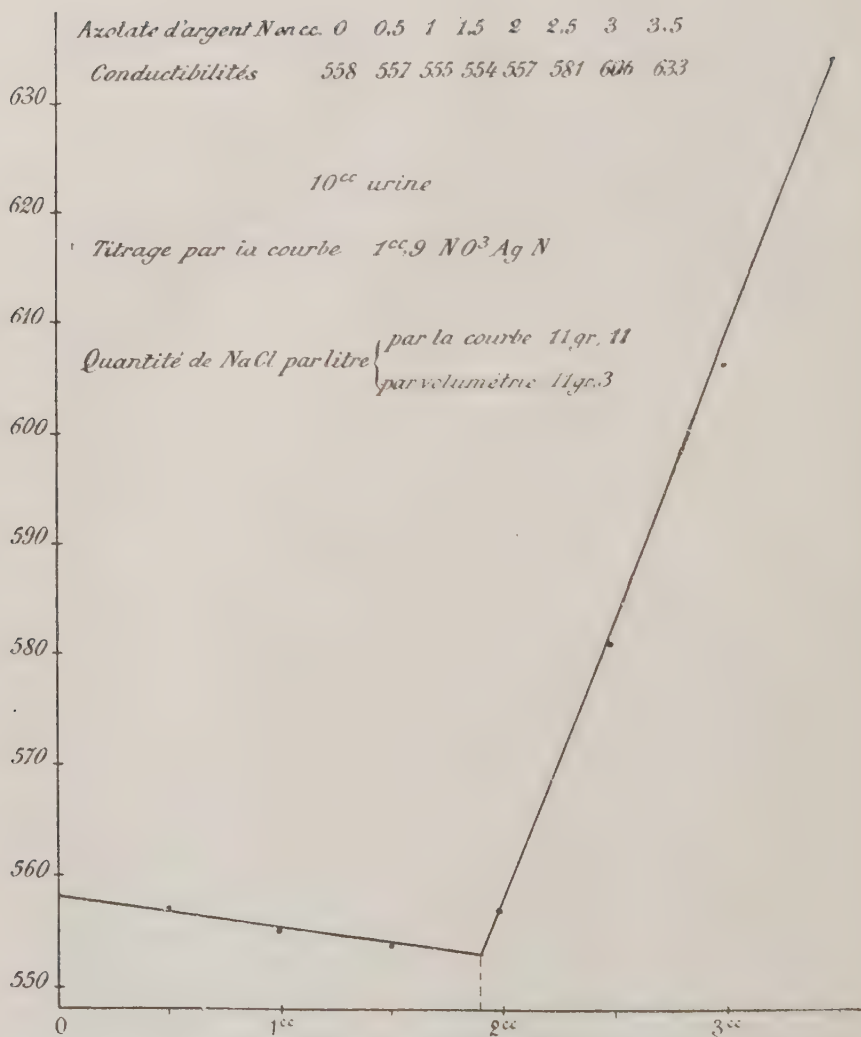
Le graphique de la réaction est formé de deux droites, la première partie (droite légèrement descendante) correspond à la précipitation du chlorure d'argent. Aussitôt que la totalité des chlorures est précipitée, les nouvelles additions d'azotate d'argent augmentent la conductibilité et la courbe devient une droite ascendante.

Comme nous employons l'azote d'argent en liqueur normale 1 cc. correspond à 0 gr. 0585 de chlorure de sodium et puisque nous opérons sur 10 cc. d'urine, chaque centimètre cube d'azotate d'argent normal équivaut à 5 gr. 85 de chlorure de sodium par litre.

Voici à titre d'exemple trois dosages de chlorures obtenus de cette façon. C'est, nous le répétons, le plus simple des dosages par volumétrie physicochimique.

Nous avons contrôlé ces dosages par le procédé volumétrique courant qui consiste à précipiter les chlorures de l'urine par un excès d'azotate d'argent N/10 puis à titrer en milieu acidulé par l'acide azotique cet excès d'azotate d'argent par le sulfocyanate de potasse N/10 avec l'alun de fer comme indicateur.

---



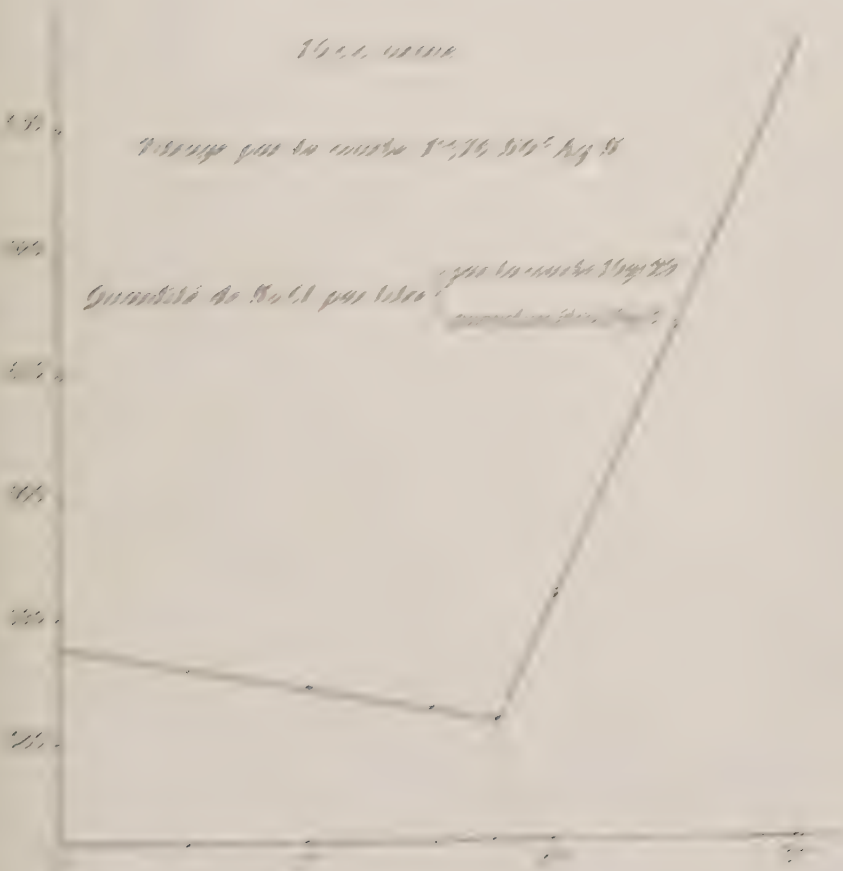
Quantidade de Sulfato de Sódio

1000 2000 3000 4000 5000 6000 7000 8000

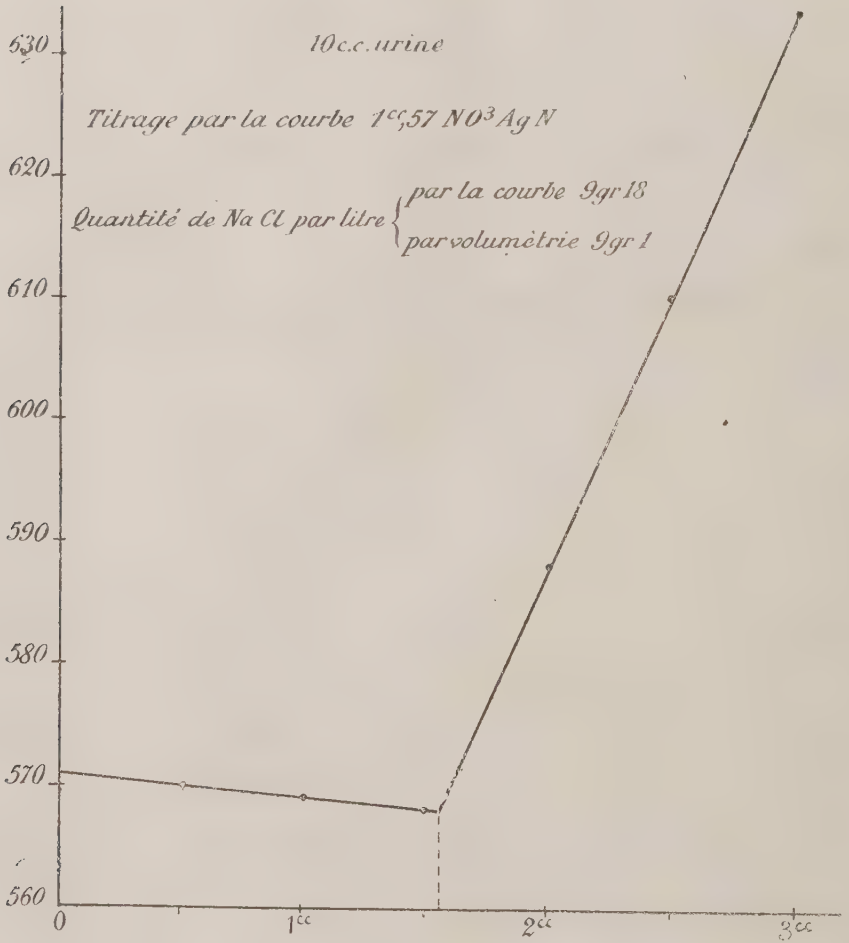
1000 unidades

Temperatura para a reação 1000 unidades de Sulfato de Sódio

Quantidade de Sulfato de Sódio para a reação 1000 unidades de Sulfato de Sódio

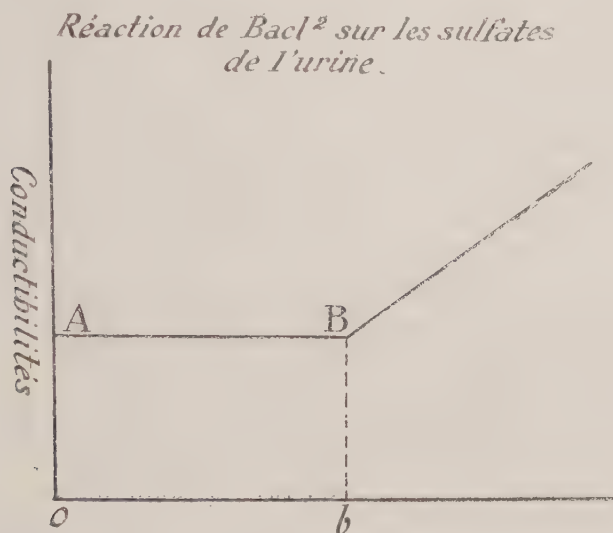


|                                  |     |     |     |     |     |     |     |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Azotate d'argent N en c.c. . . . | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3   |
| Conductibilités . . . . .        | 571 | 570 | 569 | 568 | 588 | 610 | 633 |



## Dosage des sulfates.

Le dosage des sulfates est tout aussi simple que le dosage des chlorures et il ne saurait présenter aucune difficulté. On utilise pour le pratiquer la réaction du chlorure de baryum sur les sulfates de l'urine.



Il faut bien entendu se mettre à l'abri des autres réactions qui pourraient se produire. On y arrive très facilement en acidulant l'urine par l'acide chlorhydrique et en titrant ensuite à l'aide du chlorure de baryum.

On opérera sur 10 cc. d'urine, additionnés toujours d'eau distillée et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; et on fera le titrage avec une solution N/5 de chlorure de baryum.

Le graphique est constitué par deux droites : la première horizontale et la deuxième ascendante. Le point final de la réaction est obtenu avec une assez grande netteté.

Toutefois l'angle formé par les deux droites est parfois très

obtus et la détermination du point B (point final de la réaction) est alors moins bonne.

Mais l'angle de ces deux droites est fonction de la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée au début. Ce résultat se conçoit facilement. En effet, si l'on opère le titrage en présence d'une grande quantité d'acide chlorhydrique, le liquide est fortement conducteur et l'addition d'une petite quantité de chlorure de baryum ne modifiera pas beaucoup cette conductibilité, alors qu'en présence d'une faible quantité d'acide chlorhydrique la modification serait beaucoup plus sensible. Comme la partie AB de la courbe, qui correspond à la précipitation du sulfate de baryte, est toujours sensiblement parallèle à l'axe des abscisses, elle ne sera pas modifiée par la quantité d'acide chlorhydrique. Mais la partie BC aura une pente d'autant plus forte que la quantité d'acide chlorhydrique sera faible.

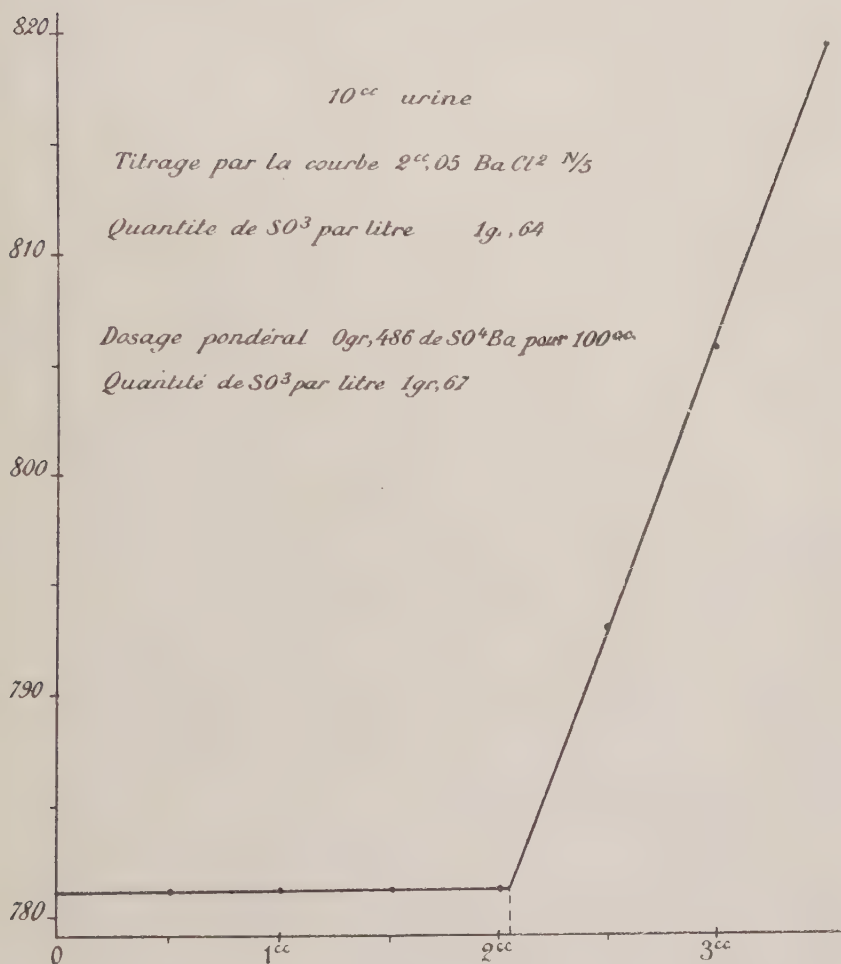
Il y a donc tout intérêt à ne pas ajouter trop d'acide chlorhydrique à l'urine, sans quoi on risquerait de voir la partie BC de la courbe se rapprocher d'une parallèle à l'axe des abscisses et la détermination du point B devenir mauvaise. Il ne faut pas dépasser la proportion de 0 cc. 3 pour 10 cc. d'urine.

En prenant cette précaution le dosage des sulfates par volumétrie physicochimique est très précis et incomparablement plus simple qu'un dosage pondéral.

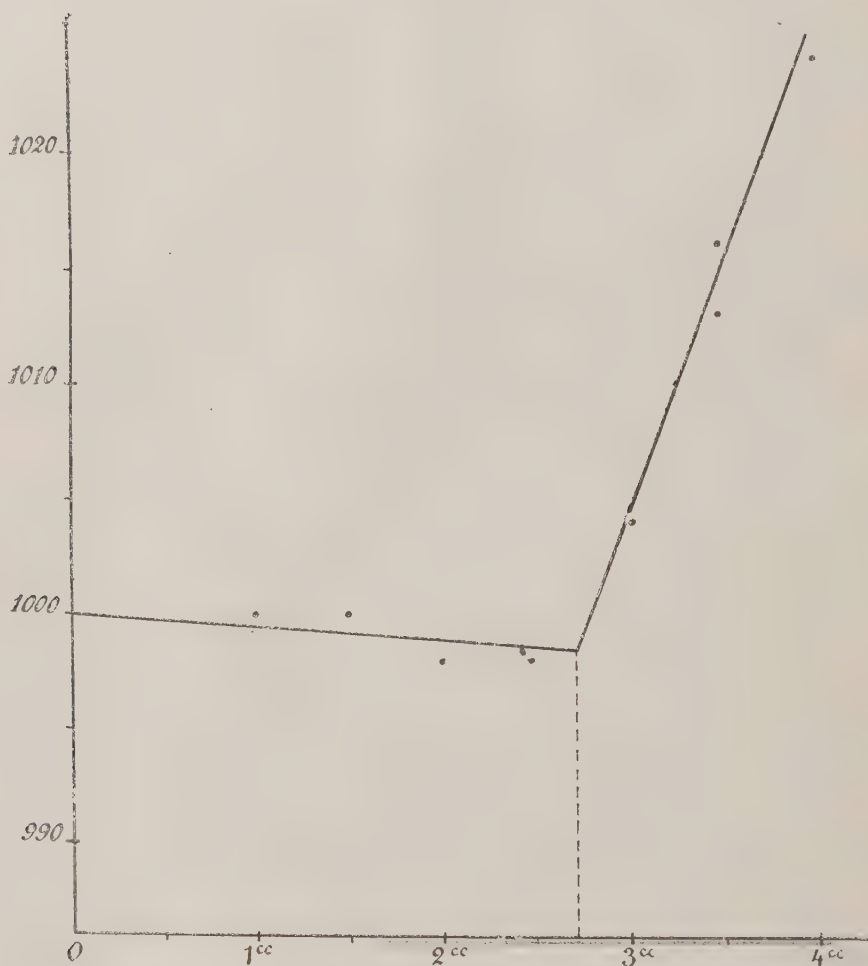
On exprime les sulfates en  $\text{SO}^3$ . La solution N/5 contient 0 gr. 008 de  $\text{SO}^3$  par centimètre cube. Comme nous opérons sur 10 cc. d'urine, chaque centimètre cube de chlorure de baryum employé équivaut à 0 gr. 8 de  $\text{SO}^3$  par litre d'urine.

Voici d'ailleurs deux dosages contrôlés par dosage pondéral des sulfates à l'état de sulfate de baryte.

|                                |     |     |     |     |     |     |     |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Chlorure de baryum N/5 en c.c. | 0   | 1   | 1.5 | 2   | 2.5 | 3   | 3.5 |
| Conductibilités . . . . .      | 781 | 781 | 781 | 781 | 793 | 806 | 820 |



|                                |      |      |      |     |     |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|
| Chlorure de baryum N/5 en c.c. | 0    | 1    | 1,5  | 2   | 2,5 | 3    | 3,5  | 4    |
| Conductibilités . . . . .      | 1000 | 1000 | 1000 | 998 | 998 | 1004 | 1015 | 1024 |



10 c.c. urine :

Titration par la courbe : 2 c.c. 7 BaCl<sup>3</sup> N/5.

Quantité de SO<sup>3</sup> par litre : 2 gr. 16.

Dosage pondéral : 0 gr. 641 de SO<sup>3</sup>Ba pour 100 c.c.

Quantité de SO<sup>3</sup> par litre : 2 gr. 2.

## Essais de dosage de l'urée.

Nous n'avons pas voulu étudier les quelques dosages d'éléments minéraux de l'urine que nous venons d'exposer sans chercher à doser l'élément organique essentiel de l'urine : l'urée.

Cette recherche a été poursuivie par nous très longtemps, mais sans qu'il nous ait été possible d'arriver à un résultat vraiment satisfaisant.

Ici, en effet, nous nous heurtons à une grande difficulté : la nature même de l'urée. Toutes les fois qu'il s'agira de doser une substance organique par les courbes de conductibilités on se heurtera à des difficultés semblables. Il ne saurait, en effet, plus être question de réactions intégrales comme dans le cas des corps minéraux. Il ne saurait non plus être question de réactions se produisant avec les mêmes différences de conductibilité.

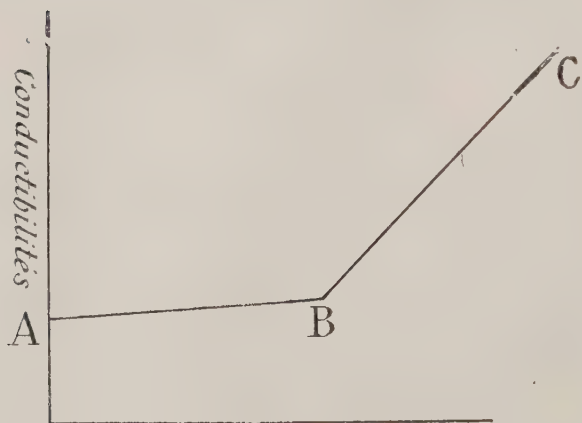
Pour titrer l'urée dans l'urine nous avons donc pensé qu'il fallait chercher à produire une réaction entre un corps minéral et l'urée. La première idée fut d'employer la réaction bien connue de l'hypobromite de soude. Mais cette réaction ne peut en aucune façon nous servir à construire une courbe de conductibilités. En effet, il serait nécessaire d'employer pour ce dosage de faibles quantités d'urine (au plus 5 cc.) diluée dans de l'eau (au moins 50 cc.). Dans ces conditions la réaction de l'hypobromite sur l'urée est loin d'être intégrale. De plus l'hypobromite introduit ne serait pas sans action sur le noir de platine déposé sur les électrodes.

Nous avons alors songé à employer la réaction de l'acide nitreux en ajoutant à l'urine un excès de nitrite de soude et en titrant par additions d'acide sulfurique titré. L'acide nitreux mis en liberté dans ces conditions réagit sur l'urée pour le transformer en azote et gaz carbonique. Mais pour la même raison que tout à l'heure cette réaction ne peut pas être employée.

C'est alors que nous avons cherché à entraîner l'urée dans une combinaison métallique insoluble et nous avons eu recours à un procédé de dosage employé autrefois qui consiste à précipiter l'urée par l'azotate mercurique. Il se sépare une combinaison insoluble d'urée et d'oxyde de mercure de formule  $\text{C O (NH)}^2$ ,  $2 \text{ Hg O}$ . Cette réaction devait, semble-t-il, nous permettre un dosage facile de l'urée, puisqu'il est ainsi libéré 4 molécules d'acide azotique par molécule d'urée.

Nous avons préparé une solution d'azotate mercurique en dissolvant l'oxyde mercurique récemment précipité dans le moins d'acide azotique possible, et cela dans le but de pouvoir mieux apprécier la réaction qui devait précisément libérer de l'acide azotique.

A l'aide de cette liqueur nous avons essayé de construire



le graphique de la réaction sur l'urine en opérant sur 1 ou 2 cc.

Nous avons obtenu la courbe représentée par le schéma. Mais, contrairement à ce que l'on pourrait croire, la partie AB

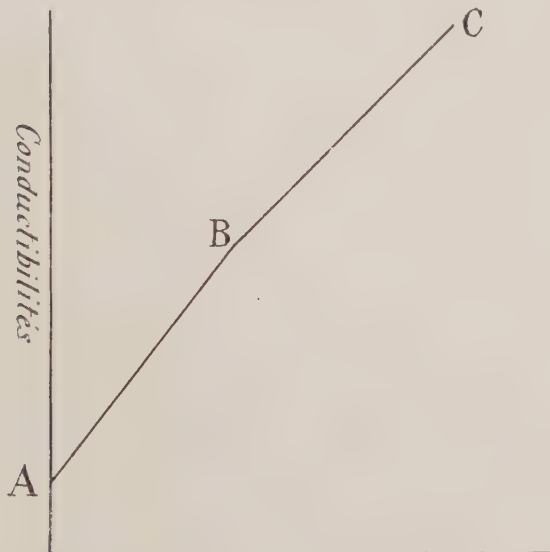
de la courbe ne correspond en aucune façon à l'urée. Cela est si vrai qu'en remplaçant l'urine par une solution d'urée la partie A B n'existe pas et la courbe a immédiatement la forme B C.

Sur cette droite il nous a été impossible de trouver une indication nette de la réaction de l'urée sur l'azotate mercurique. Il y a pourtant précipitation, mais les différences de conductibilité sont trop faibles pour pouvoir être pratiquement appréciées.

La partie AB de la courbe de l'urine ne correspondant pas à l'urée nous avons cherché à quoi elle était due, et nous avons été amenés à l'attribuer aux chlorures.

Ce résultat est très surprenant car le chlorure de sodium ne devrait pas réagir sur l'azotate mercurique. Il est pourtant

*Réaction de l'azotate mercurique  
sur l'urée.*



probable que la transformation en chlorure mercurique s'effectue, sans quoi AB aurait même pente que BC.

D'ailleurs une solution de chlorure de sodium traitée par l'azotate mercurique nous donne bien le même graphique que l'urine.

Il serait donc possible de titrer les chlorures de l'urine par l'azotate mercurique, et nous aurions étudié ce dosage s'il avait été possible de le faire suivre du dosage de l'urée.

Mais, nous l'avons dit, l'urée n'a qu'une action trop peu sensible sur la courbe, et en opérant avec les plus grandes précautions nous avons obtenu avec une solution d'urée à 20/0 des graphiques de la forme de la figure, où le point B est très mal déterminé. Nous n'avons pu obtenir de cette façon qu'un dosage

très grossièrement approximatif et il nous a fallu abandonner ce procédé,

En conséquence il n'y a aucun intérêt à doser les chlorures à l'azotate mercurique et il est bien préférable d'employer le nitrate d'argent, comme nous l'avons indiqué.

Ne pouvant arriver à effectuer le dosage de l'urée par addition directe d'azotate mercurique nous avons songé à employer une réaction accessoire : celle de la soude sur l'azotate mercurique et nous avons effectué les deux titrages suivants :

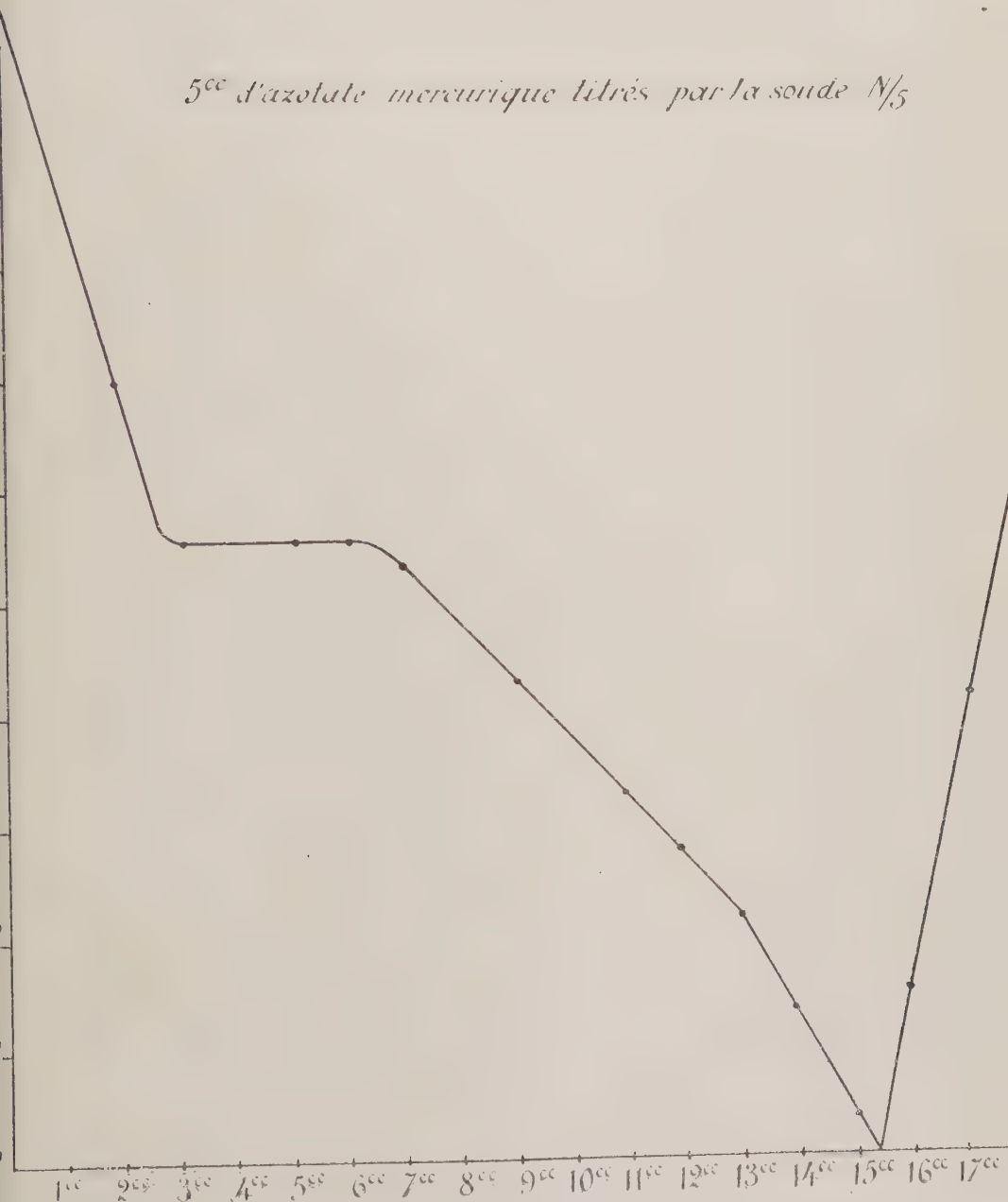
1° 5 cc. de solution d'azotate mercurique (à environ 80 gr. par litre) ont été titrés par la soude N/5 ;

2° 5 cc. de solution d'azotate mercurique additionnés de 0 cc. 5 de solution d'urée à 20/0 ont été titrés par la soude N/5.

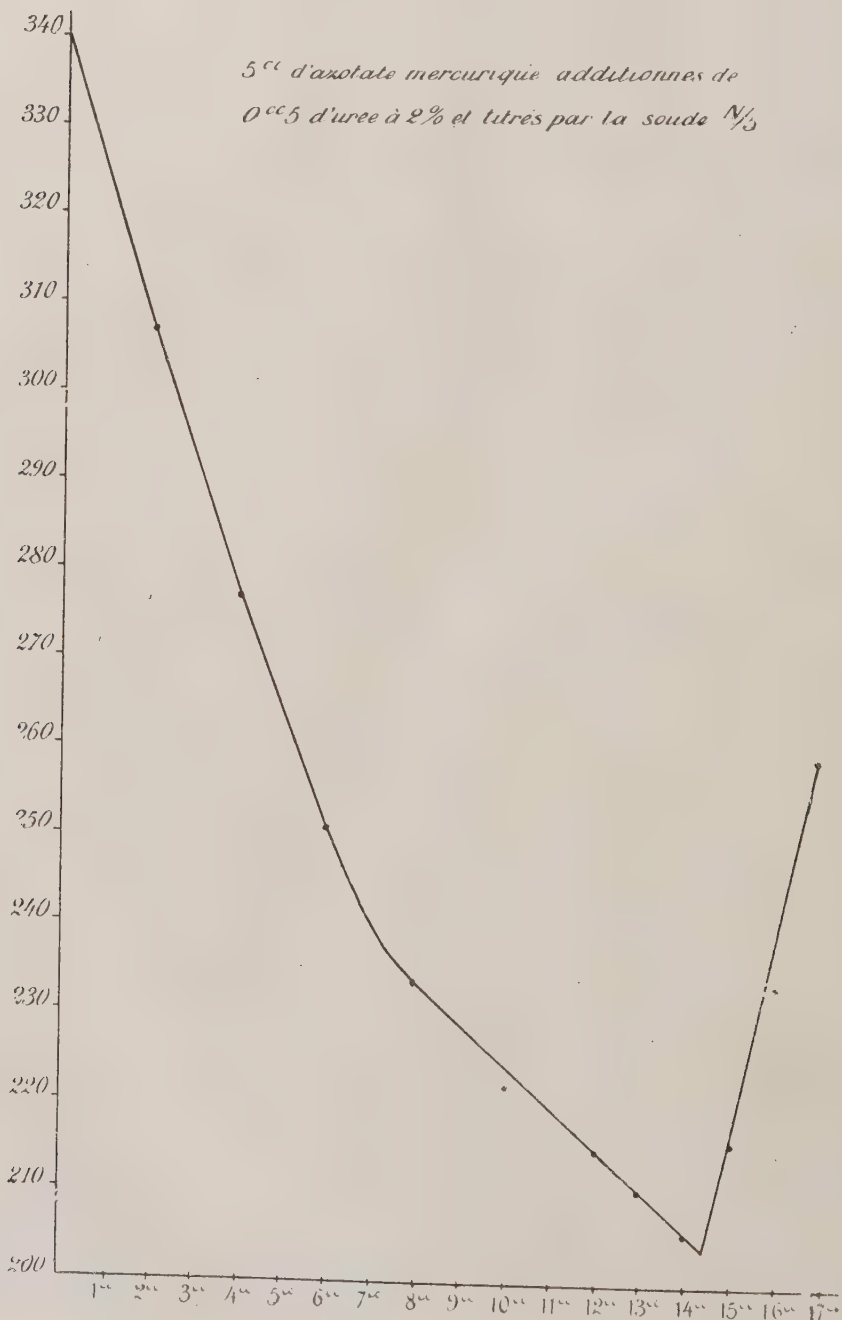
Voici les résultats obtenus :

|                        |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 2   | 3   | 5   | 6   | 7   | 9   | 11  |
| Conductibilités .....  | 324 | 290 | 276 | 276 | 276 | 273 | 263 | 253 |
| Soude N/5 en c.c. .... | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |     |
| Conductibilités .....  | 248 | 242 | 233 | 223 | 235 | 262 | 288 |     |

*5<sup>cc</sup> d'azotate mercurique titrés par la soude N/5*



|                        |     |     |     |     |     |     |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 2   | 4   | 6   | 8   | 10  |
| Conductibilités .....  | 340 | 307 | 277 | 251 | 233 | 222 |
| Soude N/5 en c.c. .... | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  |
| Conductibilités .....  | 215 | 211 | 206 | 216 | 233 | 258 |



On voit que les deux courbes sont bien différentes. Alors que celle qui correspond à l'azotate mercurique seul est descendante, puis horizontale, à nouveau descendante, et enfin ascendante, celle du mélange d'azotate mercurique et d'urée est descendante puis ascendante.

De plus le terme de la réaction (point le plus bas de la courbe) est déplacé par l'addition d'urée. Il se produit pour une quantité de soude plus faible pour le mélange azotate mercurique et urée que pour l'azotate mercurique seul.

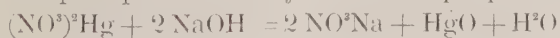
Essayons d'expliquer ces faits et nous verrons ce qu'il est possible d'en conclure pour le dosage de l'urée.

Tout d'abord la précipitation de l'azotate mercurique par la soude nous donne une courbe surprenante. La partie horizontale de la courbe ne peut guère s'expliquer que par la formation momentanée d'azotate mercurieux. Quoiqu'il en soit elle nous a paru être constante, mais se modifier avec le temps qui sépare les additions de soude. Il importe d'ailleurs peu de s'attarder sur ce fait puisque cette particularité ne se retrouve pas en présence d'urée.

Ce qui mérite notre attention c'est le déplacement du point de saturation par la présence d'urée. En effet 5 cc. d'azotate mercurique seul, sont saturés par 15cc.4 de soude N/5, alors que 5 cc. de solution d'azotate mercurique auxquels on a préalablement ajouté 0.cc.5 de solution d'urée à 20/0 n'exigent plus pour cette saturation que 14cc.3 de soude N/5. Il était donc tout naturel de chercher à faire servir cette différence au dosage de l'urée.

Voyons tout d'abord comment il est possible d'expliquer qu'il faille moins de soude pour saturer l'azotate mercurique après réaction de l'urée.

La réaction qui se produit entre l'azotate mercurique et l'urée serait une précipitation d'un corps de formule  $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$ ,  $2\text{HgO}$ . S'il en était bien ainsi tout l'acide azotique resterait en solution soit à l'état d'acide azotique, soit à l'état d'azotate de mercure. Or quand nous ajoutons de la soude à l'azotate mercurique nous précipitons de l'oxyde mercurique par la réaction :



et d'autre part nous saturons l'acide azotique libre qui existe forcément dans notre solution d'azotate mercurique. En réalité c'est donc sur l'acide azotique que la soude réagit et ce que nous titrons par la courbe de conductibilité c'est l'acide azotique de la solution, qu'il soit libre ou à l'état d'azotate mercurique.

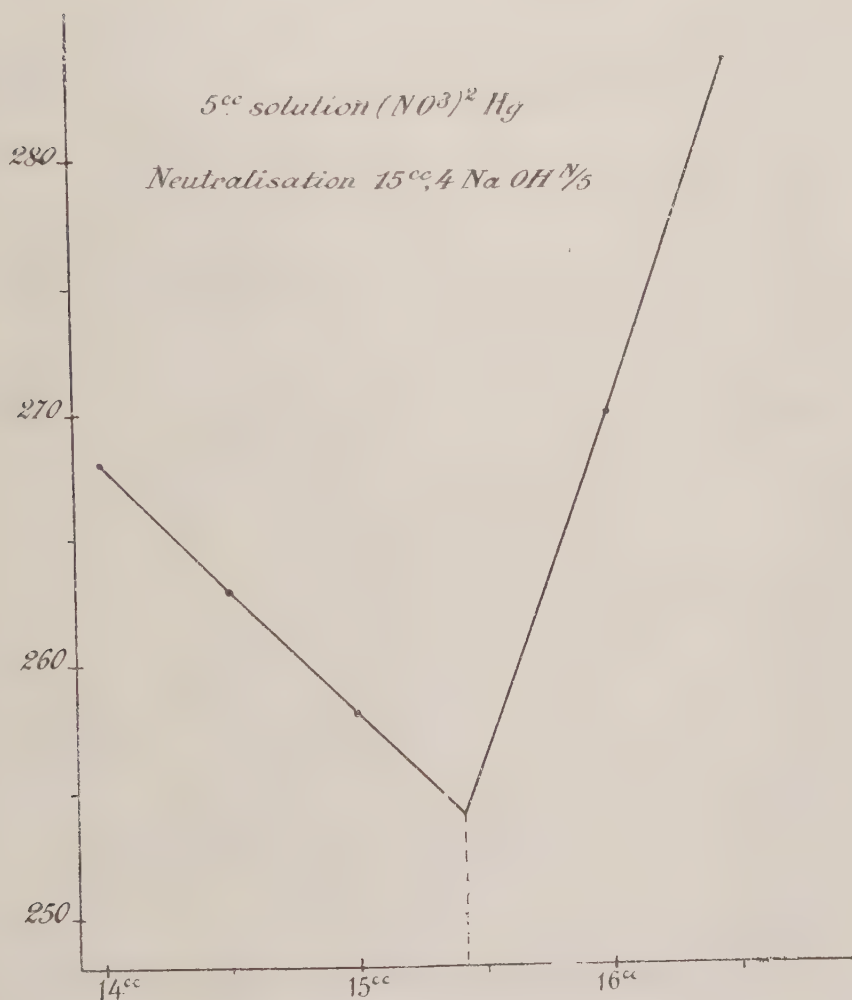
Donc l'addition préalable d'urée ne devrait pas modifier la quantité de soude nécessaire à titrer l'acide azotique de la solution. Puisqu'elle la modifie, c'est que le précipité formé par l'urée et l'azotate mercurique n'est pas  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, 2\text{HgO}$ , mais qu'il contient aussi de l'azotate mercurique. S'il en est bien ainsi le dosage de l'urée sera possible par la courbe de conductibilité. Le déplacement du point de saturation indiquera la quantité de soude qui correspond à l'acide azotique contenu dans le précipité, et par là la proportion d'urée.

Nous nous sommes assurés de la présence d'acide azotique dans le précipité en question. Celui-ci soigneusement lavé présente bien encore toutes les réactions des azotates.

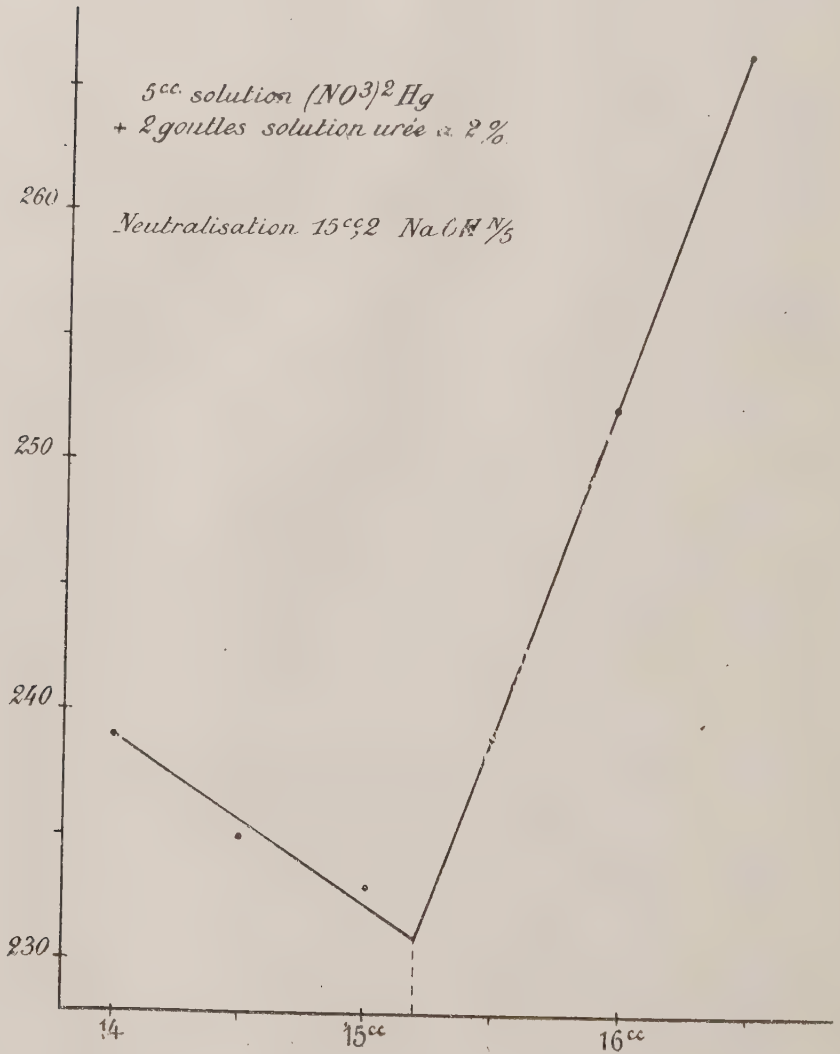
Nous avons alors cherché à doser l'urée en construisant les courbes à la soude obtenues avec 5 cc. d'azotate mercurique pur, puis additionnés d'une quantité variable de solution d'urée à 20/0. Nous n'avons encore pas obtenu de résultats très satisfaisants et l'avance du point de saturation par la soude n'est pas toujours exactement proportionnelle à la quantité d'urée ajoutée.

Voici, à simple titre d'exemple, quelques essais effectués avec de très faibles quantités d'urée. Avec des quantités plus considérables les résultats sont moins bons.

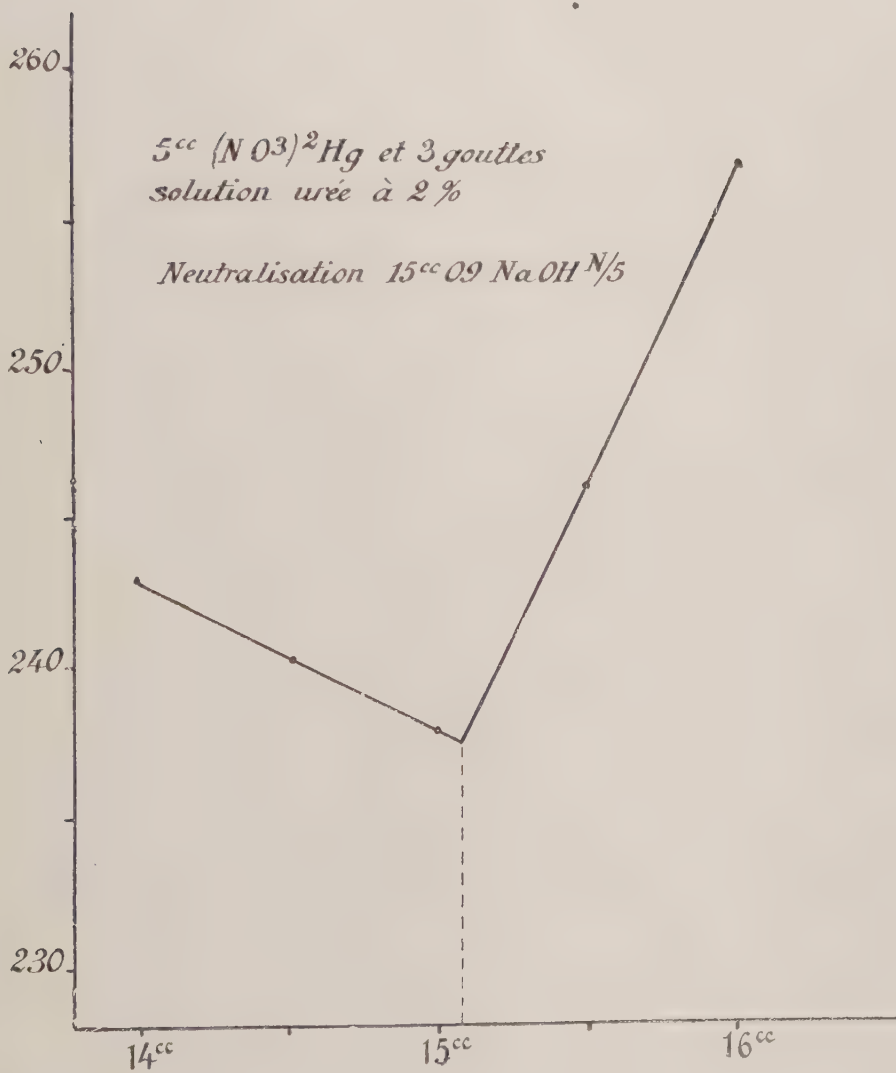
|                           |     |     |      |     |      |     |      |
|---------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|
| Seude N/5 en c.c. . . . . | 0   | 14  | 14,5 | 15  | 15,5 | 16  | 16,5 |
| Conductibilités . . . . . | 370 | 268 | 263  | 258 | 256  | 270 | 284  |



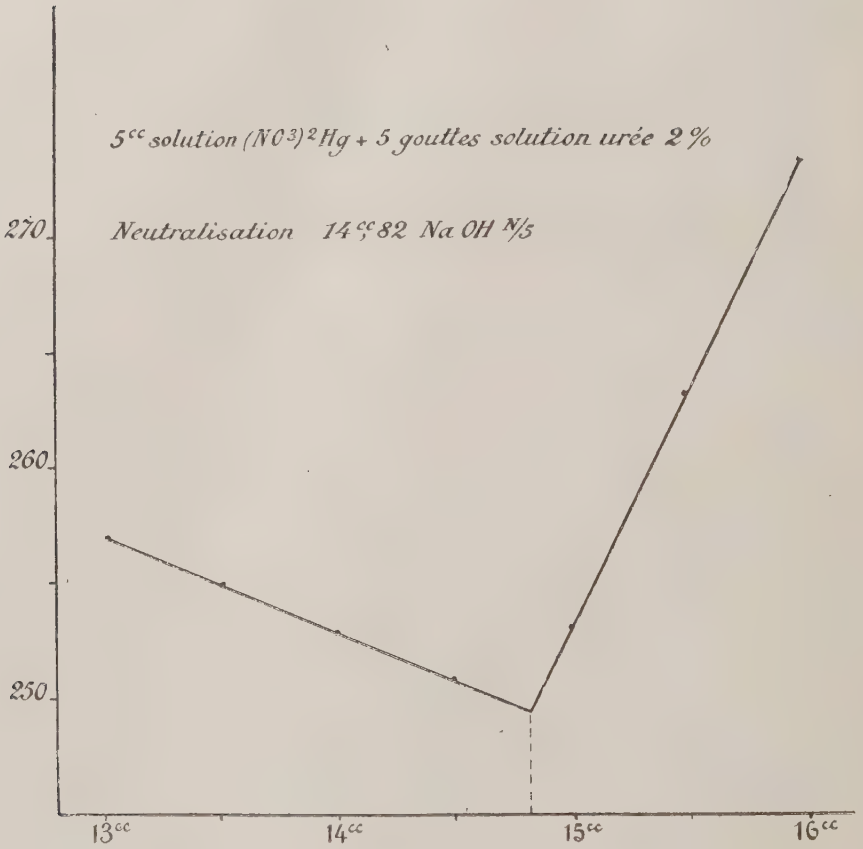
|                        |     |     |      |     |      |     |      |
|------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 14  | 14,5 | 15  | 15,5 | 16  | 16,5 |
| Conductibilités .....  | 345 | 239 | 235  | 233 | 239  | 252 | 266  |



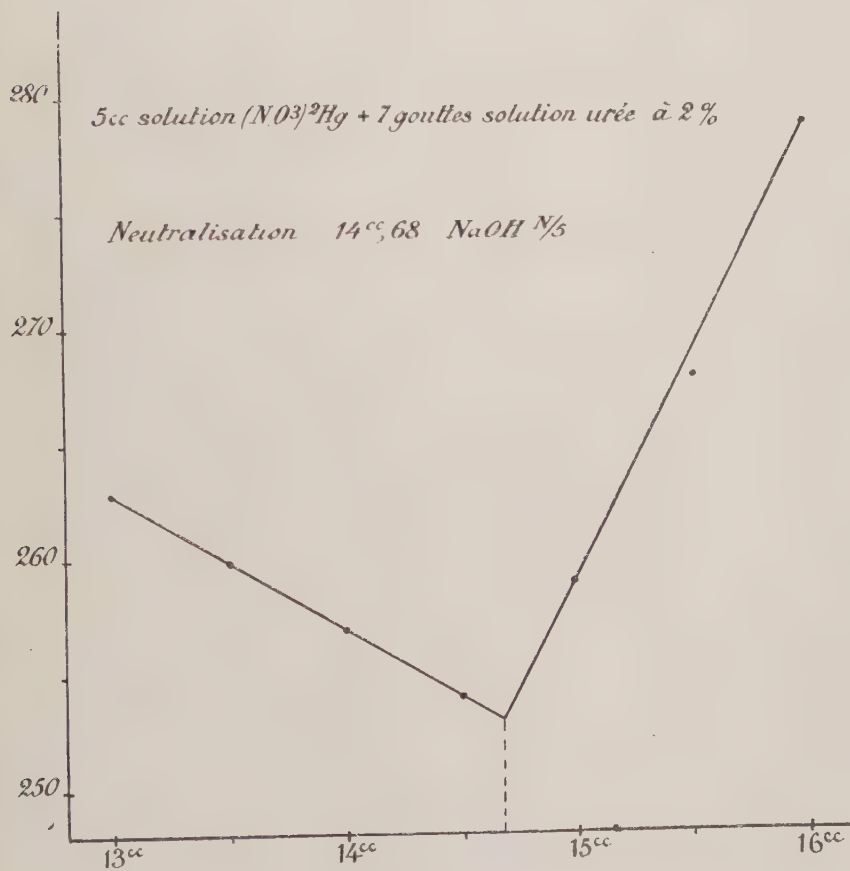
|                        |     |     |      |     |      |     |
|------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 14  | 14,5 | 15  | 15,5 | 16  |
| Conductibilités .....  | 367 | 243 | 240  | 238 | 246  | 257 |



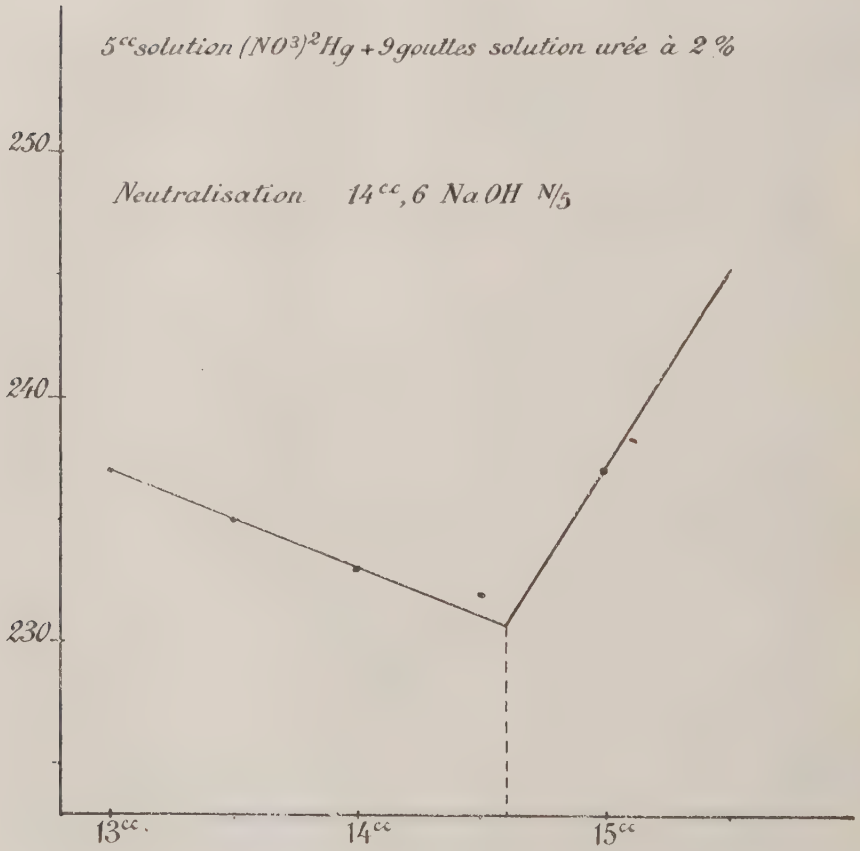
|                        |     |     |      |     |      |     |      |     |
|------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 13  | 13,5 | 14  | 14,5 | 15  | 15,5 | 16  |
| Conductibilités ..     | 390 | 257 | 255  | 253 | 251  | 253 | 263  | 273 |



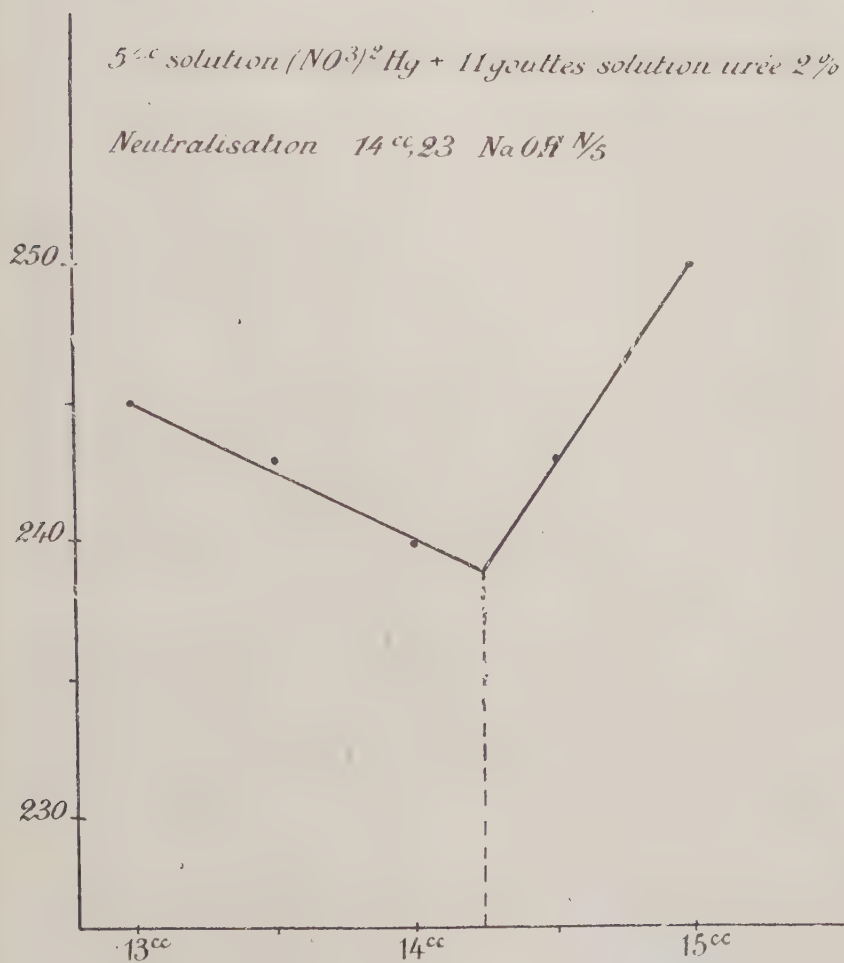
|                        |     |     |      |     |      |     |      |     |
|------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 13  | 13,5 | 14  | 14,5 | 15  | 15,5 | 16  |
| Conductibilités .....  | 307 | 263 | 260  | 257 | 254  | 259 | 268  | 279 |



|                        |     |     |      |     |      |     |      |
|------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 13  | 13,5 | 14  | 14,5 | 15  | 15,5 |
| Conductibilités .....  | 375 | 237 | 235  | 233 | 232  | 237 | 245  |



|                        |     |     |      |     |      |     |
|------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|
| Soude N/5 en c.c. .... | 0   | 13  | 13,5 | 14  | 14,5 | 15  |
| Conductibilités, ..... | 403 | 243 | 243  | 240 | 243  | 250 |



Récapitulons les résultats obtenus :

| MÉLANGE INITIAL                                                             | CENT. CUBES<br>de NaOH N/5<br>NÉCESSAIRES<br>à la neutralisation | DIFFÉRENCE<br>AVEC LA QUANTITÉ<br>de NaOH N/5 neutralisant<br>5 <sup>cc</sup> de (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg                          | 15 <sup>cc</sup> ,40                                             | 0 <sup>cc</sup>                                                                                                     |
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg 2 g <sup>tes</sup> urée  | 15 <sup>cc</sup> 20                                              | 0 <sup>cc</sup> ,20                                                                                                 |
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg 3 g <sup>tes</sup> urée  | 15 <sup>cc</sup> 09                                              | 0 <sup>cc</sup> 31                                                                                                  |
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg 5 g <sup>tes</sup> urée  | 14 <sup>cc</sup> 82                                              | 0 <sup>cc</sup> 58                                                                                                  |
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg 7 g <sup>tes</sup> urée  | 14 <sup>cc</sup> 68                                              | 0 <sup>cc</sup> 72                                                                                                  |
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg 9 g <sup>tes</sup> urée  | 14 <sup>cc</sup> 60                                              | 0 <sup>cc</sup> 80                                                                                                  |
| 5 <sup>cc</sup> (NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Hg 11 g <sup>tes</sup> urée | 14 <sup>cc</sup> 23                                              | 1 <sup>cc</sup> 17                                                                                                  |

Comme on le voit les différences entre les quantités de soude neutralisant l'azotate mercurique seul et l'azotate mercurique additionné d'urée ne sont pas rigoureusement proportionnelles aux quantités d'urée.

Ainsi le procédé ne permet qu'un titrage approximatif de l'urée et il est loin d'avoir la précision des autres dosages que nous avons étudiés.

De plus il existe un inconvénient très grave : c'est que des substances autres que l'urée peuvent, dans l'urine, agir sur l'azotate mercurique. Les urates et les phosphates sont dans ce cas. Il faudrait donc les éliminer avant le dosage. Pour cela il serait nécessaire de déféquer l'urine au sous acétate de plomb, et après filtration de ramener l'urine à neutralité (puisque nous titrons par une solution de soude), enfin d'éliminer le plomb par du sulfate de soude.

On pourrait opérer ainsi : mesurer 100 cc. d'urine dans un matras jaugé de 100-110, ajouter 10 cc. de sous acétate de plomb, agiter, laisser déposer, filtrer et prélever 55 cc. du liquide filtré dans un ballon de 100 cc. ajouter quelques gouttes de phtaléine et neutraliser exactement à l'aide d'un acide (chlorhydrique ou sulfurique), compléter à 100 cc. avec une solution de sulfate de soude, filtrer. La liqueur obtenue correspond à la moitié de son volume d'urine.

On peut alors faire le titrage à l'aide de la solution d'azotate mercurique. La quantité d'urée contenue dans l'urine sera calculée d'après un titrage de solution d'urée à 20 grammes par litre fait à l'aide de la même solution d'azotate mercurique.

Mais on le voit ce procédé est long et manque de précision. Il ne nous paraît pas avantageux de remplacer par lui le dosage à l'uréomètre qui pratiqué avec un soin suffisant donne sensiblement d'aussi bons résultats.

Si l'on voulait doser l'urée avec précision, il faudrait recourir au procédé FOLIN, c'est-à-dire transformer l'urée en sel ammoniacal en chauffant vers 160° pendant 1/2 heure 2 cc. d'urine avec 10 grammes de chlorure de magnésium et 1 cc. d'acide chlorhydrique. Après refroidissement on ajoute de l'eau et on dose l'ammoniaque, comme nous l'avons déjà vu. On déduirait, bien entendu, la quantité d'ammoniaque trouvée dans l'urine.

Il serait également possible de transformer l'urée en carbonate d'ammoniaque par la poudre de graines de Soja selon le procédé proposé par MM. S. WHITE et C. WILLIAMS (*Journ. de pharm. et de chimie*, tome XIV, 16 juillet 1916, page 56).

On abandonne pendant une nuit 25 cc. d'urine additionnés de 4 à 5 grammes de poudre de graines de Soja (riches en uréase) en ayant soin de mettre à la surface une légère couche de benzine.

On doserait toujours l'ammoniaque par la soude, comme nous l'avons indiqué, et on en déduirait la quantité d'ammoniaque trouvée pour les sels ammoniacaux de l'urine.

De toutes façons la volumétrie physicochimique ne nous donne pas pour l'urée un procédé de dosage vraiment pratique et pouvant remplacer avantageusement les procédés employés ordinairement.

Tours, le 1<sup>er</sup> avril 1917.

H. PAULIN.

Vu :

Le Président de la thèse,

GRIMBERT.

Vu :

Le Directeur de l'École,

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Vice-Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

ISTRIA.

---

TOURS. — IMPRIMERIE TOURANGELLE

---



